



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ  
ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A  
INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING  
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

# STUDIUM BETA FÁZE V Al-Mg-Si SLITINÁCH POMOCÍ NEKONVEČNÍCH METOD ELEKTRONOVÉ MIKROSKOPIE

STUDY OF BETA PHASE V Al-Mg-Si ALLOYS BY MEANS OF UNCONVENTIONAL  
METHODS OF ELECTRON MICROSCOPY

DIPLOMOVÁ PRÁCE  
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

Bc. ALEŠ LIGAS

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

Ing. Mgr. ŠÁRKA MIKMEKOVÁ, PhD.

BRNO 2014

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství

Akademický rok: 2013/2014

## **ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE**

student(ka): Aleš Ligas

který/která studuje v **magisterském navazujícím studijním programu**

obor: **Materiálové inženýrství (3911T011)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

### **Studium beta fáze v Al-Mg-Si slitinách pomocí nekonvenčních metod elektronové mikroskopie**

v anglickém jazyce:

### **Study of beta phase in Al-Mg-Si alloys by means of unconventional methods of electron microscopy**

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Znalost rozložení a morfologie  $Mg_2Si$  precipitátů v Al-Mg-Si slitinách je velmi důležité z mnoha ohledů. Tradiční metodou pro jejich zobrazování je klasická rastrovací elektronová mikroskopie (SEM), navzdory tomu, že v mnoha případech neposkytuje dostatečné informace. Z pilotních experimentů provedených skupinou prof. Matsudy na Univerzitě v Toyamě (Japonsko) vyplývá, že mikroskopie pomalými elektrony (SLEEM) je velice efektivním nástrojem pro zobrazování těchto precipitátů.

Experimentální část práce bude provedena v laboratořích elektronové mikroskopie Ústavu přístrojové techniky AV ČR, které jsou vybaveny špičkovými mikroskopy, jako je např. XHR SEM Magellan (FEI Company) a ultravysoko vakuový (UHV) SLEEM vlastní konstrukce. Úkolem diplomanta bude nalézt optimální podmínky pro zobrazení  $Mg_2Si$  precipitátů nacházejících se v Al-Mg-Si slitinách pomocí pokročilých metod elektronové mikroskopie, zvláště s ohledem na studium vlivu jednotlivých parametrů na výsledný kontrast (jako je např. energie dopadu svazku, konstrukce a typ detektoru, vakuové podmínky a příprava vzorku před pozorováním). Vzorky k experimentům budou poskytnuty prof. Kenji Matsudou (University of Toyama).

Cíle diplomové práce:

Úkolem diplomanta bude nalézt optimální podmínky pro zobrazení  $Mg_2Si$  precipitátů nacházejících se v Al-Mg-Si slitinách pomocí pokročilých metod elektronové mikroskopie, zvláště s ohledem na studium vlivu jednotlivých parametrů na výsledný kontrast (jako je např. energie dopadu svazku, konstrukce a typ detektoru, vakuové podmínky a příprava vzorku před pozorováním). Za tímto účelem bude probíhat rozsáhlá série experimentů v

mikroskopech XHR SEM Magellan, UHV SLEEM a VEGA TS 5100 MM, které jsou vybaveny elektronove optickým prvkem zvaným katodová cocka a umožňují pozorovat vzorky na libovolne nízké energii dopadu primárního svazku.

Seznam odborné literatury:

- [1] Laughlin DE, Miao WF. Automotive alloys II. TMS Warrendale PA. 1998; 63-79.
- [2] Edwards GA, Stiller K, Dunlop GL, Couper MJ. The precipitation sequence in Al-Mg-Si alloys. Acta Materialia 1998; 46: 3893-3904
- [3] Matsuda K, Kawabata T, Uetani Y, Sato T, Ikeno S. High-resolution elemental maps for three directions of  $Mg_2Si$  phase in Al-Mg-Si alloy. J. Mater. Sci. 2007; 37: 3369 –75
- [4] Matsuda K, Kawabata T, Uetani Y, Sato T, Ikeno S. Hexagonal tabular beta phase in Al-Mg-Si-Cu alloy. Scripta Materialia 2002; 47: 467-71
- [5] Mikmekova S, Hovorka M, Mullerova I, Man O, Pantelejev L, Frank L. Grain contrast imaging in UHV SLEEM. Materials Transactions 2010; 51: 292-6
- [6] Mullerova I, Frank L. Scanning low energy electron microscopy. Advances in imaging and electron physics 2003; 128: 304-443

Vedoucí diplomové práce: Ing. Mgr. Šárka Mikmeková, Ph.D.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2013/2014.

V Brně, dne 22.1.2014

L.S.

---

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.  
Ředitel ústavu

---

prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc., dr. h. c.  
Děkan fakulty

# ANOTACE

Hliníkové Al-Mg-Si slitiny nachází hlavní uplatnění především v automobilovém a stavebním průmyslu. Hexagonální  $\beta'$  fáze je jednou z fází objevených v tomto typu slitin. Oproti klasické čtvercové  $\beta$ -fází se vyznačuje rozdílnou krystalovou orientací vůči matici a tvarem.

Tradiční metodou pro jejich zobrazování je klasická rastrovací elektronová mikroskopie (SEM), navzdory tomu, že v mnoha případech neposkytuje dostatečné informace. Je to rychlé a efektivní, avšak není dostatečnou v případě tenkých nebo poškozených precipitátů v důsledku přípravného metalografického procesu. Pozorovat a jednoznačně identifikovat tyto precipitáty by mohla pomoci rastrovací nízkoenergie elektronová mikroskopie, která díky fyzikálním principům nabízí v porovnání se SEM řadu nezanedbatelných výhod jako jsou zmenšení interakčního objemu, zlepšení materiálového kontrastu i vyšší kontrast krystalografický.

# ANNOTATION

Aluminium Al-Mg-Si alloys are the most commonly used in automotive and construction industry. Hexagonal  $\beta'$ -phase is one of the metastable phases occurred in this type of alloys. Unlike classic square  $\beta$ -phase, this  $\beta'$ -phase is characterized by different crystallographic orientation to the matrix and shape.

Standard method used for identification of aluminium alloys is scanning electron microscopy (SEM), because of its quickness and efficiency, but in case of very thin or damaged structures (as a result of metallographic process) it's insufficient. Scanning low energy electron microscopy (SLEEM) can be appropriate for identification of mentioned precipitates due to its physical principles resulting in many advantages compared to SEM. So the most important benefits are interaction volume reduction (which leads to improvement of surface sensitivity), increase of material contrast (ability to change matrix / precipitates contrast) as well as crystallographic contrast.



## KLÍČOVÁ SLOVA

Elektronová mikroskopie, nízkonapěťová elektronová mikroskopie, katodová čočka, Al-Mg-Si

## KEYWORDS

Electron microscopy, low-voltage scanning electron microscopy, cathode lens, SLEEM, Al-Mg-Si

## BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

LIGAS, A. Studium beta fáze v Al-Mg-Si slitinách pomocí nekonvenčních metod elektronové mikroskopie. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2014. 45 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Mgr. Šárka Mikmeková, Ph.D..

# PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že diplomovou práci na téma “Studium beta fáze v Al-Mg-Si slitinách pomocí nekonvenčních metod elektronové mikroskopie” jsem vypracoval samostatně pod odborným vedením Ing. Mgr. Šárky Mikmekové, Ph.D. a s použitím odborné literatury, kterou jsem všechnu citoval v seznamu literatury.

V Brně dne .....

Podpis.....

# PODĚKOVÁNÍ

Za odborné vedení a dohled diplomové práce děkuji především Ing. Mgr. Šárce Mikmekové, Ph.D. a dále všem zaměstnancům Ústavu přístrojové techniky AV ČR, kteří mi v průběhu studia pomáhali. Také bych chtěl velmi poděkovat rodině za podporu, kterou mi během celého studia poskytovali a bez jejichž pomoci by bylo velmi obtížné dostat se až sem.

# OBSAH

1 ÚVOD .....	3
2 HLINÍK A JEHO SLITINY .....	4
2.1 ČISTÝ HLINÍK .....	4
2.2 SLITINY HLINÍKU .....	4
2.2.1 Nevytvrditelné slitiny hliníku .....	5
2.2.2 Vytvrditelné slitiny hliníku .....	5
2.2.3 Slevářenské slitiny hliníku .....	5
2.2.4 Slitiny hliníku pro tváření .....	5
2.3 VLIV PŘÍSADOVÝCH PRVKŮ NA HLINÍKOVÉ SLITINY .....	6
2.4 SLITINY TŘÍDY 6xxx .....	7
2.5 TEPELNÉ ZPRACOVÁNÍ HLINÍKOVÝCH SLITIN .....	7
2.5.1 Vytvrzování .....	8
2.5.2. Tepelné zpracování slitin třídy 6xxx .....	10
3 RASTROVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE .....	11
3.1. HISTORIE ELEKTRONOVÉ MIKROSKOPIE .....	11
3.2. METODY ELEKTRONOVÉ MIKROSKOPIE .....	11
3.3 PRINCIP RASTROVACÍ ELEKTRONOVÉ MIKROSKOPIE .....	11
3.4 INTERAKCE PRIMÁRNÍCH ELEKTRONŮ S MATERIÁLEM .....	12
3.5. KONTRAST V SEM .....	14
4 MIKROSKOPIE POMALÝMI ELEKTRONY .....	15
4.1. POMALÉ ELEKTRONY .....	15
4.2. NÍZKOENERGIOVÁ ELEKTRONOVÁ RASTROVACÍ MIKROSKOPIE (SLEEM) .....	16
4.2.1. Katodová čočka .....	16
4.2.2. Výhody SLEEM .....	16
4.2.2.1 Eliminace efektu nabíjení vzorků .....	16
4.2.2.2 Povrchová citlivost .....	17
4.2.2.3 Materiálový kontrast .....	18
4.2.2.4 Krystalografický kontrast .....	19
5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	21
5.1 Al-Mg-Si SLITINA .....	21
5.1.1. Krystalová struktura $\beta'$ fáze v Al-Mg-Si slitinách .....	21
5.1.2 Experimentální materiál .....	22
5.2. PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ .....	22
5.2.1. Tescan Vega TS 5310 .....	22

5.2.2. FEI Magelan 400L .....	23
5.2.3. Carl Zeiss ULTRA 55 .....	25
5.3. ZOBRAZENÍ PRECIPITÁTŮ $Mg_2Si$ VE SLITINĚ HLINÍKU .....	26
6 SHRNUÍ VÝSLEDKŮ .....	33
7 ZÁVĚR .....	34
8 PŘEHLED POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ .....	35
9 POUŽITÁ LITERATURA .....	36

# 1 ÚVOD

Od dob svého objevení v 18. století prošel hliník značným vývojem. V 19. století došlo k výraznému zjednodušení a zlevnění procesu výroby. V průběhu 20. století pak k rozmachu a hliník a jeho slitiny se staly nejpoužívanějším neželezným konstrukčním kovem. Současný trend je takový, že spotřeba hliníku nadále neustále stoupá.

Hliník a především jeho slitiny nacházejí v dnešní době velmi široké uplatnění ve veškerých oblastech lidského podnikání. Důležitou roli hraje v chemickém, stavebním či strojírenském průmyslu a dalších odvětvích. Největší uplatnění (cca 60%) nachází hliník právě v dopravě (letecká, automobilní, kolejová, lodní) a to z důvodu snížení hmotností konstrukcí, což má pozitivní vliv na redukcí spotřeby fosilních paliv a tím i redukcí emisí skleníkových plynů. Hliník a především jeho slitiny představují velmi dobrou alternativu k použití konstrukčních ocelí a to hlavně z důvodu kombinace vhodných fyzikálních, mechanických, chemických a technologických vlastností [1,2].

Zvyšující se podíl hliníkových slitin v nosných a výrazně namáhaných částech konstrukcí vede k větším nárokům kladeným na tyto slitiny. V současné době se další vývoj slitin hliníku zaměřuje především na zlepšování mechanických vlastností již existujících slitin. Největší pozornost je věnována způsobu odlévání, chlazení taveniny při tuhnutí, tváření a také, v neposlední řadě, tepelnému zpracování slitin hliníku.

Velmi důležitou a nezastupitelnou roli ve vývoji nových slitin hrají nové a progresivní techniky pro zkoumání mikrostruktury, které umožňují lepší pochopení souvislostí mezi strukturou a výslednými mechanickými vlastnostmi. Pro výzkum nových špičkových hliníkových slitin je zapotřebí aplikovat také špičkové techniky a postupy moderní elektronové mikroskopie. Tyto metody elektronové mikroskopie umožní studovat jejich mikrostrukturu s vysokou citlivostí a nebývalým rozlišením. Mezi nejznámější a v praxi nejpoužívanější metody patří rastrovací elektronová mikroskopie (SEM), prozařovací elektronová mikroskopie (TEM) a prozatím méně rozšířená nízkooenergiová rastrovací elektronová mikroskopie (SLEEM), která nabízí celou řadu výhod. Její přednosti jako potlačení nabíjení vzorku, zlepšení povrchové citlivosti nebo zmenšení interakčního objemu dělají z této metody velice účinný a užitečný nástroj pro studium mikrostruktury nejen hliníkových slitin.

**Tab. 1.** Celosvětová spotřeba hliníku a jeho slitin podle odvětví v roce 2002 [3].

Odvětví	Spotřeba [%]
Doprava (letecká, lodní, železniční, automobilová)	59.1
Stavebnictví	18.4
Strojírenství	10.3
Elektrotechnický průmysl	7.2
Potravinářský průmysl	4.3
Ostatní	0.7
<b>CELKEM</b>	<b>100</b>

## 2 HLINÍK A JEHO SLITINY

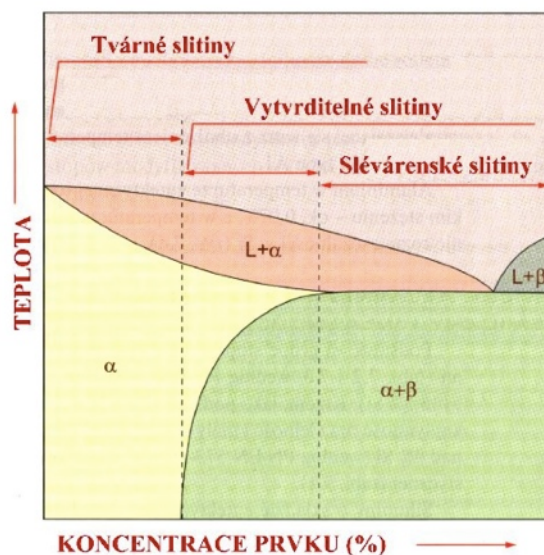
### 2.1 ČISTÝ HLINÍK

Hliník (Al) je třetím nejvíce zastoupeným prvkem v zemské kůře. Podle posledních dostupných údajů tvoří hliník 7,5–8,3 % zemské kůry. Je to lehký kov, velmi dobrý vodič elektrického proudu, široce používaný v elektrotechnice. Mezi další vlastnosti hliníku patří dostatečná pevnost při výborné tvárnosti, dobrá svařitelnost, vysoká odolnost vůči korozi, velmi dobrá elektrická a tepelná vodivost. Neméně významné jsou jeho vlastnosti antistatické, skutečnost, že se jedná o nemagnetický materiál a možnost recyklace. V přírodě se vyskytuje ve formě sloučenin. Nejznámější z nich je bauxit. V průmyslu se hliník užívá nejčastěji ve formě různých slitin [4,5].

### 2.2 SLITINY HLINÍKU

Slitiny hliníku jsou po ocelích nejpoužívanějším konstrukčním materiálem. První vyvinutou slitinou hliníku se stal v roce 1906 dural (AlCu<sub>4</sub>Mg). Za více než století se proces výroby zdokonalil a dnes je známo nepřeberné množství různých slitin, jejichž vlastnosti můžeme ovlivnit vhodnou technologií výroby, tvářením nebo tepelným zpracováním. Obecně pro tyto slitiny platí, že nabízejí velmi dobrý poměr pevnosti a měrné hmotnosti a zároveň si zachovávají i dobrou odolnost proti korozi [6].

Základní rozdělení hliníkových slitin z hlediska zpracování a dle schopnosti změnit následně mechanické vlastnosti ukazuje rovnovážný diagram (obr. 1).



Obr. 1 Rovnovážný diagram slitin hliníku [7].

Pro tvářením jsou vhodné slitiny s nižší koncentrací přísadových prvků, jejichž struktura je tvořena hlavně tuhým roztokem alfa. Struktury, obsahující vyšší koncentraci přísadových prvků, vykazují velmi dobré slévarenské vlastnosti, nejlepší pak mají eutektické slitiny. Oblast vytvrditelných slitin je podmíněna přítomností přísadového prvku, který tvoří ve struktuře vytvrzující fázi. Z tohoto důvodu nejsou vhodné slitiny z levé části diagramu. Z pravé strany je pak tato oblast omezena nízkým množstvím eutektika.

### 2.2.1 Nevytvrditelné slitiny hliníku

Tyto slitiny není možné precipitačně vytvrzovat. Patří sem slitiny typu Al-Mn, Al-Si a také se nevytvrzují slitiny Al-Mg, i když je to u nich teoreticky možné. Problém je, že vytvrzováním klesá jejich odolnost proti korozi. Zvýšení pevnostních charakteristik se zde dosahuje tvářením za studena. Dochází k deformačnímu zpevnění, tedy k deformaci krystalové mřížky a vzniku napětí v mřížce, které vede k omezení pohybu dislokací [8, 9].

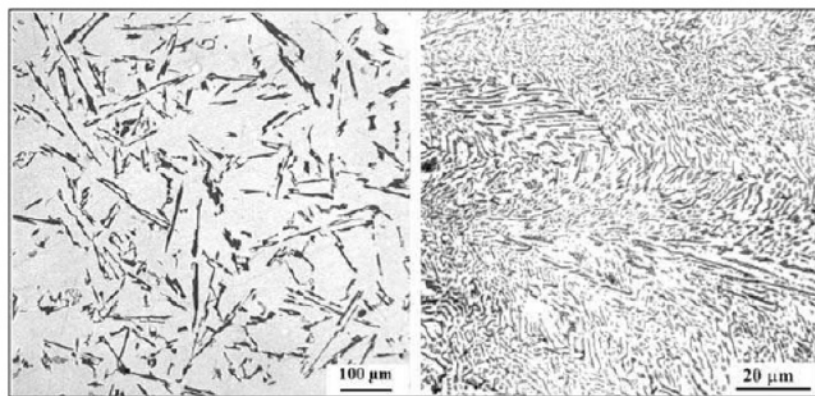
### 2.2.2 Vytvrditelné slitiny hliníku

Vytvrditelnost slitin je velmi výrazně ovlivněna přítomností hořčíku a mědi. Tyto dva prvky se významnou měrou podílí na vzniku vytvrzujících fází (např.  $\text{Al}_2\text{CuMg}$  či  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ). Podmínkou vytvrditelnosti je obsah vhodného množství přísadových prvků s velkou změnou rozpustnosti v tuhém stavu v závislosti na teplotě. Po provedeném tepelném zpracování dochází u těchto slitin k nárůstu pevnostních charakteristik a zároveň k poklesu plastických vlastností [8,9].

### 2.2.3 Slévárenské slitiny hliníku

Mají nižší hodnoty mechanických vlastností než slitiny tvářené, jsou určeny k výrobě odlitků litím do pískových, kovových forem nebo tlakově. Dobrá slévateľnost je zaručena v okolí eutektického bodu rovnovážného diagramu, proto mají tyto slitiny vyšší obsah legujících prvků. Díky velkému množství intermetalických fází se zhoršuje tvařitelnost takovýchto slitin. Na způsobu odlévání, materiálu formy a parametrů tuhnutí jsou závislé výsledné mechanické vlastnosti. Je dosahováno mezí pevnosti až do 250 Mpa. Nejčastější používanými slitinami jsou siluminy (slitiny Al - Si), dalšími pak soustavy Al - Cu nebo Al - Mg [10].

Siluminy patří k nejvýznamnějším komerčním slévárenským slitinám. Jde o jednoduchý eutektický systém skládající se z čistého roztoku  $\alpha$  a téměř čistého Si. Siluminy není možné tepelně zpracovávat, ale k dosažení lepších vlastností slouží tzv. očkování a modifikace. Očkováním se zvyšuje počet krystalizačních zárodků a tento proces vede ke zjemnění primární  $\alpha$  - fáze (Al). Modifikace slouží ke zjemnění a změně tvaru zárodků Si v tavenině (obr. 2)



Obr. 2 Ukázka struktury nemodifikovaného (a) a modifikovaného (b) siluminu AlSi12 [11].

### 2.2.4 Slitiny hliníku pro tváření

Tyto slitiny se zpevňují buď samotnou technologií tvářením nebo kombinací tvářením a precipitačního vytvrzování, nejčastěji se dělí do dvou hlavních podskupin a to:

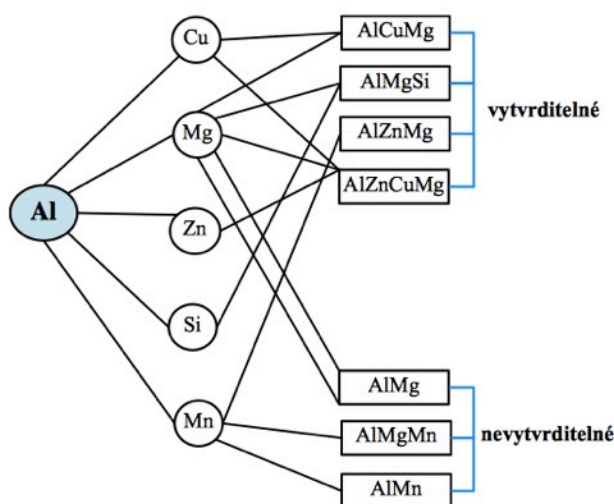


- *nízkopevnostní slitiny s dobrou odolností proti korozi (Al-Mg, Al-Mn)*

tuto skupinu reprezentují slitiny soustav Al-Mg a Al-Mn, neobsahují měď → mají tedy dobrou odolnost proti korozi bez dalších povrchových úprav, avšak není možné je vytvrzovat TZ, jejich předností je dobrá svařitelnost, tvařitelnost, odolnost proti vibračnímu zatížení a dobrá lomová houževnatost; přidáním dalších přísadových prvků lze negativa omezit či dokonce potlačit

- *slitiny s vyšší pevností a nízkou odolností proti korozi (Al-Cu-Mg, Al-Cu-Ni)*

nejznámějším zástupcem jsou duraly (Al-Cu-Mg) s vysokou hodnotou meze pevnosti ( $R_m$  až 530MPa), významný vliv na mechanické vlastnosti má forma a tvar vyloučených Cu částic, jejichž nejčastější množství je 4 - 4.8 hm.%; s klesajícím množstvím Cu klesá pevnost po vytvrzení a roste tvárnost, Mg (0.4 - 1.8 hm.%) umožňuje precipitační vytvrzení a přispívá ke zvýšení pevnosti [4,12]



Obr. 3 Schematické rozdělení používaných tvářených slitin hliníku [13].

## 2.3 VLIV PŘÍSA DOVÝCH PRVKŮ NA HLINÍKOVÉ SLITINY

Vlastnosti hliníku a jeho slitin je možno modifikovat přísadami dalších prvků. Z přísad, vyskytujících se ve slitinách hliníku, jsou významné zejména Cu, Mg, Mn, Si a Zn. Jednotlivé prvky tedy působí ve slitinách hliníku následovně [2,14]:

- měď ve slitinách hliníku zvyšuje pevnost a tvrdost, ale také zhoršuje tvárnost a odolnost proti korozi. Ve tvářených slitinách bývá její obsah max. 6 %, ve slévárenských do 12 %.

- hořčík zlepšuje pevnost, vytvrditelnost slitin a odolnost proti korozi. Ve tvářených slitinách bývá do 8 %, ve slévárenských až do 11 %.

- mangan zvyšuje pevnost, tvárnost a odolnost proti korozi. Jeho obsah obvykle nepřekročí 2 %.

- křemík zvyšuje pevnost tuhého roztoku a částečně také odolnost proti korozi. Při větším obsahu je přítomen jako čistý Si, čímž se zvyšuje křehkost. Slitiny tvářené obsahují do 1 % Si, oproti tomu slitiny slévárenské obsahují až 25 % Si.

- zinek zvyšuje pevnost, ale zhoršuje houževnatost a odolnost proti korozi. Ve tvářených slitinách ho bývá až do 8 %, ve slévárenských maximálně do 6 %.

- železo zvyšuje pevnost a zlepšuje tvárnost, ale zhoršuje houževnatost a odolnost proti korozi; ve slitinách pro tváření bývá jeho obsah do 0,5 %, výjimečně až do 1,6 %, ve slévárenských slitinách do 1 %
- nikl zvyšuje pevnost i houževnatost za normální i zvýšené teploty. Používá se proto ve slitinách určených pro práci za vyšších teplot, a to do obsahu 2 %. U slitin s Cu zlepšuje rovněž odolnost proti korozi.
- další prvky se používají jen v malých množstvích a mají následující vliv:
  - titan, chrom, molybden a vanad zjemňují zrno
  - olovo zlepšuje obrobitelnost
  - cín a antimon zlepšuje kluzné vlastnosti u ložiskových slitin

## 2.4 SLITINY TŘÍDY 6xxx

Mezi hlavní složky těchto slitin patří hořčík (Mg) a křemík (Si), které společně tvoří  $Mg_2Si$  precipitáty. Též jsou přítomny další prvky jako Mn nebo Cr, které fungují jako korektor Fe. Pro zlepšení dalších vlastností může být ve slitině přítomno také malé množství Cu a Zn pro nárůst pevnosti bez ztráty odolnosti proti korozi, Zr a Ti pro řízení velikosti zrna či Pb a Bi pro zlepšení obrobitelnosti.

Ideální poměr pro  $Mg_2Si$  je  $Mg/Si = 1.73$ , ale tohoto je v praxi obtížné dosáhnout a výsledné slitiny mají buď přebytek Mg nebo Si. Přebytek Mg vede k lepší odolnosti proti korozi za cenu nižší pevnosti a tvárnosti. Přebytek Si má pak za následek vyšší pevnost bez ztráty tvařitelnosti a svařitelnosti, ale slitina má sklon k mezikrystalické korozi.

Struktura slitin třídy 6xxx je relativně jednoduchá. Hlavní složkou je  $Mg_2Si$ , který je výsledkem precipitačního vytvrzování při umělém stárnutí. Mřížkový parametr komerčních slitin je řízen obsahem Mg a Si. Ostatní prvky (Cu, Mn, Cr, Zn...) jsou obvykle přítomny v nepatrných množstvích a nemají tak měřitelný účinek. Ve většině slitin třídy 6xxx je celková koncentrace prvků, kromě Si a Mg, do 1 %, dohromady pak do 3 %.

Mechanické vlastnosti komerčních slitin závisí na obsahu Mg, Si, Cu a dalších legujících prvků a podmínkách tepelného zpracování. Plně vytvrzené slitiny vykazují tendenci k mezikrystalickým lomům při tahových zkouškách. Křemíkové precipitáty ve formě destiček mohou být zodpovědné za křehkost. Pevnost v tahu a tlaku je v podstatě stejná i při zvýšených teplotách. Modul pružnosti je řádově 65 GPa. Hodnoty odolnosti proti únavě jsou řádově od 80 do 120 MPa. Odolnost proti tečení je mírně pod mezí kluzu tečení při pokojové teplotě a klesá úměrně se zvyšující se teplotou [3].

## 2.5 TEPELNÉ ZPRACOVÁNÍ HLINÍKOVÝCH SLITIN

Tepelné zpracování odlitků ze slitin hliníku je prováděno zejména pro zlepšení jejich mechanických vlastností, pro snížení vnitřního pnutí a také kvůli zrovnoměnění rozložení prvků ve struktuře. Zvláště pak gravitačně lité odlitky do pískových i kovových forem mají často hrubou strukturu a nerovnoměrně rozložené přísadové a doprovodné prvky. V některých případech se tepelné zpracování odlitků využívá pro zlepšení obrobitelnosti nebo korozivzdornosti [2, 3, 15].

Nejčastěji užívaným způsobem tepelného zpracování pro hliníkové slitiny je vytvrzování a žíhání, kdy pod pojem žíhání se u hliníkových slitin zařazují všechny ostatní druhy tepelného zpracování. Jedná se především o:

- žíhání na odstranění vnitřního pnutí
- stabilizační žíhání
- žíhání na měkko

- homogenizační žíhání [15]

### 2.5.1 Vytvrzování

Z hlediska vlivu na konečné mechanické vlastnosti je vytvrzování velmi důležitým a nezbytným technologickým procesem u moderních hliníkových slitin.

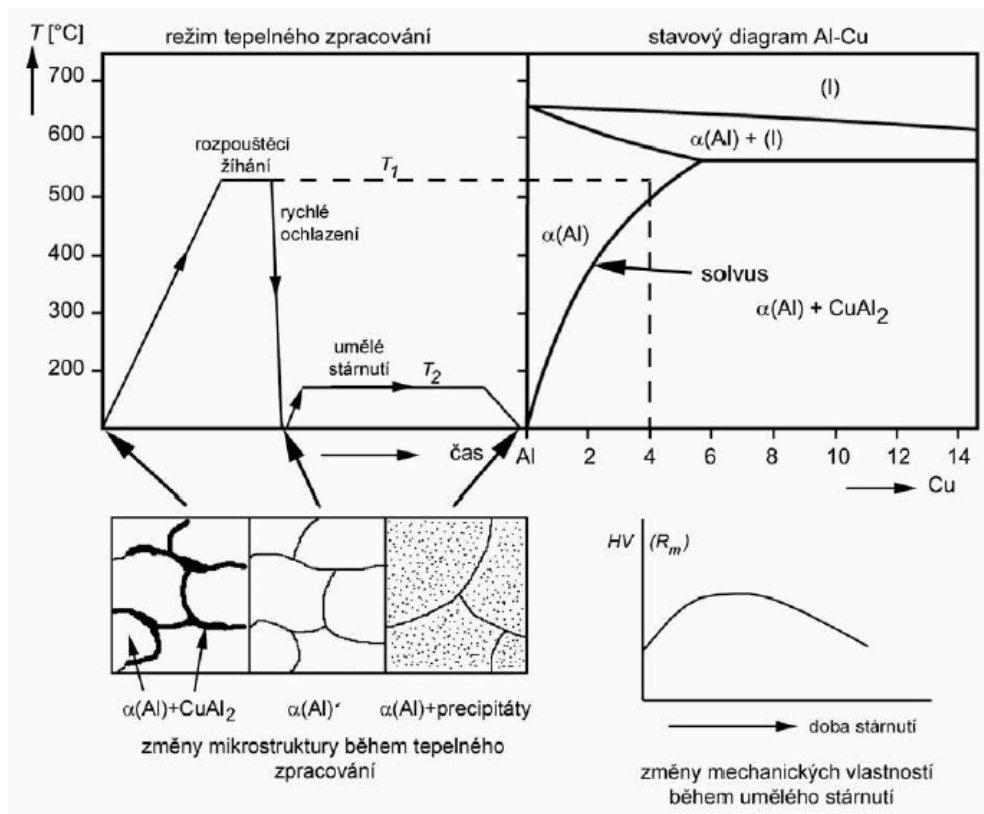
Precipitační vytvrzování je tepelné zpracování, které se zařazuje pro zvýšení hodnot pevnostních charakteristik slitin. Postup tohoto tepelného zpracování je podobný kalení a popouštění ocelí, ale mechanismus vytvrzení je odlišný. Základními předpoklady pro to, aby slitina byla vytvrditelná, jsou:

- slitina musí obsahovat dostatečné množství legujícího prvku
- legující prvek musí mít dostatečnou rozpustnost v tuhém roztoku
- rozpustnost legujícího prvku v tuhém roztoku musí s rostoucí teplotou vzrůstat [1].

Nejčastěji využívanými jsou slitiny typu Al-Si-Mg nebo Al-Si-Cu. Při tuhnutí po odlití se za relativně pomalého chladnutí v těchto slitinách tvoří rovnovážné intermetalické fáze  $\text{CuAl}_2$ ,  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , případně další. Tyto fáze jsou ovšem značně hrubé a mají negativní vliv na mechanické vlastnosti (slouží jako koncentrátoři napětí). Cílem vytvrzování je opětovné rozpuštění intermetalických fází do tuhého roztoku  $\alpha$  (Al), následné rychlé ochlazení, vznik přesyceného tuhého roztoku  $\alpha$  (Al) a nová precipitace intermetalických fází již ve formě velmi jemných útvarů, což má za následek zpevnění slitiny [2, 3, 15, 16, 17].

Vytvrzování lze tedy rozdělit do následujících tří etap (obr. 4):

- rozpouštěcí žíhání
- prudké ochlazení
- precipitační vytvrzování



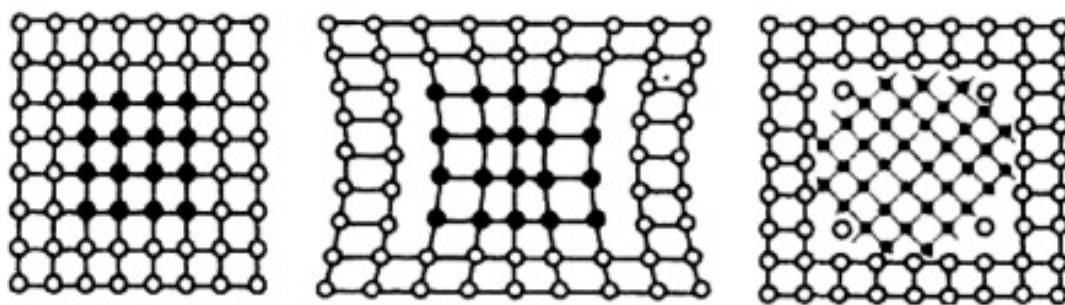
Obr. 4 Schéma precipitačního vytvrzování [11].

Rozpouštěcím žháním dojde k dosažení homogenního tuhého roztoku. Ohřevu je nutno věnovat značnou péči. Zvláště u takových slitin, u nichž se koncentrace přísady blíží maximálnímu stupni syčení, je kladen důraz především na dodržení správné výše teploty. V takových případech je i křivka solidu velmi blízko změně rozpustnosti a proto přílišné překročení této teploty (někdy je zde rozmezí pouze několik stupňů) může vyvolat natavení hranic zrn, zhrubnutí struktury. Při příliš nízké teplotě je naopak rozpouštění segregátů nedokonalé. Doba prodlevy je dána především tloušťkou součásti, druhem a velikostí fází. Snahou je dobu zkrátit na co nejmenší míru, neboť zbytečným prodlužováním hrubne zrno, zhoršují se vlastnosti a zvyšuje se i finanční zátěž.

Cílem rychlého ochlazení je vytvořit přesycený tuhý roztok, tedy zabránit vyloučení intermetalických fází přísadových prvků. Doba mezi vyjmutím odlitku a ponořením do média (nejčastěji do vody) musí být tedy co nejkratší. Ochlazení slitiny se provádí do vody o teplotě 20°C, tvarově složitější díly se ochlazují ponorem do vody o teplotě 40-50°C, v některých případech až 80°C. Na rozdíl od heterogenního stavu se normální teploty homogenní stav vyznačuje nižšími pevnostními vlastnostmi, vyšší tažností a vyšší houževnatostí.

Precipitační vytvrzování, často nazývané stárnutí, je proces, při kterém dochází k rozpadu termodynamicky nestabilního přesyceného tuhého roztoku  $\alpha(\text{Al})$  a vzniku jemných precipitátů přísadových prvků. K precipitačnímu vytvrzování dochází již při pokojové teplotě, takovému vytvrzování pak říkáme *vytvrzování za studena*. Častěji se ovšem provádí stárnutí za zvýšených teplot (podle druhu slitiny při 140-180 °C), takovéto precipitační vytvrzování je označováno jako *vytvrzování za tepla* [2,15]. Na výsledné zpevnění struktury má velký vliv rozhraní mezi vznikajícími precipitáty a mřížkou tuhého roztoku (obr. 4.8). Existují tři možné typy rozhraní:

- koherentní rozhraní – obě mřížky na sebe přesně navazují. Pokud obě dvě fáze nemají stejný mřížkový parametr, dochází k deformaci mřížky a vzniku vnitřních napětí, která mají za následek nárůst pevnosti a tvrdosti.
- semikoherentní rozhraní – návaznost mřížek obou fází již není dokonalá. Rozdíl v mřížkovém parametru je kompenzován tvorbou dislokací, což opět vede ke zvýšení pevnosti a tvrdosti.
- nekoherentní rozhraní – neexistuje žádná návaznost mřížky precipitátu na mřížku matrice. V tomto případě nedochází k žádným deformacím mřížky a vzniku napětí [2,15,18].



Obr 5. Typy rozhraní mezi precipitátem a maticí: a) koherentní; b) semikoherentní; c) nekoherentní [18]

Při precipitačním vytvrzování nejprve dochází k difuzi přísadových prvků a nukleaci nových fází ( $\text{Mg}_2\text{Si}$ ,  $\text{CuAl}_2$ ,  $\text{MgZn}_2$ ,  $\text{NiAl}_3$ ). Růstem těchto zárodků dochází ke vzniku Guinier-Prestonových zón (GP zón). GP zóny mají destičkovitý tvar, tloušťku řádově 10 nm a s tuhým roztokem  $\alpha(\text{Al})$  tvoří koherentní rozhraní. V dalším průběhu vytvrzování se

koherence vytrácí a vznikají semikoherentní precipitáty. Při pokračování vytvrzování dochází k úplnému vymizení koherence a vyloučení nekoherentních precipitátů. Tato ztráta koherence je ovšem nežádoucím jevem, jelikož dochází ke snížení pevnosti i tvrdosti. Takovýto stav se nazývá přestárnutí slitiny [15, 18]. Tepelné zpracování také vede ke změně morfologie eutektického křemíku, a to jeho sferoidizaci. Pokud byla slitina modifikována, měl eutektický křemík před tepelným zpracováním tvar tyčinek. Tyto tyčinky sferoidizují snáze než desky křemíku v nemodifikované slitině. Modifikace spolu s dalšími faktory (rychlost ochlazování) má tedy pozitivní vliv na sferoidizaci křemíku při tepelném zpracování [2,19].

### 2.5.2. Tepelné zpracování slitin třídy 6xxx

Tepelné zpracování těchto slitin není příliš složité z důvodu, že všechny složky jsou rozpustné už pod teplotou tavení. Tepelné zpracování probíhá za teplot 720 - 850 K. Výsledné zpracování vyžaduje pouze velmi krátké časy (někdy i v řádu vteřin) a jejich nedodržení vede k rozměrové nestabilitě. Opakované tepelné úpravy nemají podstatný vliv na vlastnosti. Slitiny s nízkým obsahem  $Mg_2Si$  nejsou příliš citlivé na teplotní rozsah kalicích teplot, ale obsah Mg, Si, Cu, Mn a Cr tuto citlivost zvyšuje.

Rekrytalizační žíhání je prováděno v rozmezí teplot 600 - 700 K. Obecně lze říci, že čím vyšší je teplota, tím kratší doba výdrže na teplotě. Nicméně, při vyšších teplotách mají hořčík a křemík tendenci se rozpouštět, což vede k poklesu tvrdosti materiálu. Přirozené stárnutí je velmi pomalý proces a je možno dosáhnout pouze omezeného vytvrzení, zejména ve slitinách bez obsahu Cu. Umělé stárnutí v rozmezí teplot 400 - 500 K po dobu 4 - 100 hod přináší maximální možné vytvrzení. Mechanické zpracování za studena může vést k dalšímu nárůstu pevnosti v tahu až o 40%, avšak při současné ztrátě až 80% tažnosti. Přítomnost Mn a Cr potlačuje precipitaci po hranicích zrn a zabraňuje tak křehkosti a mezikrystalické korozi.

## 3 RASTROVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE

### 3.1. HISTORIE ELEKTRONOVÉ MIKROSKOPIE

První prozařovací elektronový mikroskop byl zkonstruován na začátku 30. let týmem vedeným M. Knollem a E. Ruskou. V roce 1986 dostal Ruska Nobelovu cenu za fyziku za konstrukci elektronového mikroskopu. Komerční výroba prozařovacích elektronových mikroskopů byla zahájena v r. 1939 firmou Siemens a Halske, kteří u svých přístrojů zaručovali rozlišení 10 nm [20].

První zmínky o rastrovací elektronové mikroskopii lze nalézt r. 1938, kdy německý fyzik M. von Ardenne použil rastrování v rámci STEM. První konstrukce rastrovacího elektronového mikroskopu je připisována ruskému fyzikovi V. Zworkynovi, který pro detekci sekundárních elektronů vynalezl a použil fotonásobič. Postupem času byly vyměněny elektrostatické čočky za magnetické a došlo k zavedení nepřímě žhavené katody, popř. autoemisní trysky. V dnešní době jsou SEM mikroskopy osazeny několika druhy detektorů včetně detektorů rentgenového záření. V Československu byl první rastrovací mikroskop vyroben firmou Tesla v roce 1976, šlo o model Tesla BS 300 [21].

### 3.2. METODY ELEKTRONOVÉ MIKROSKOPIE

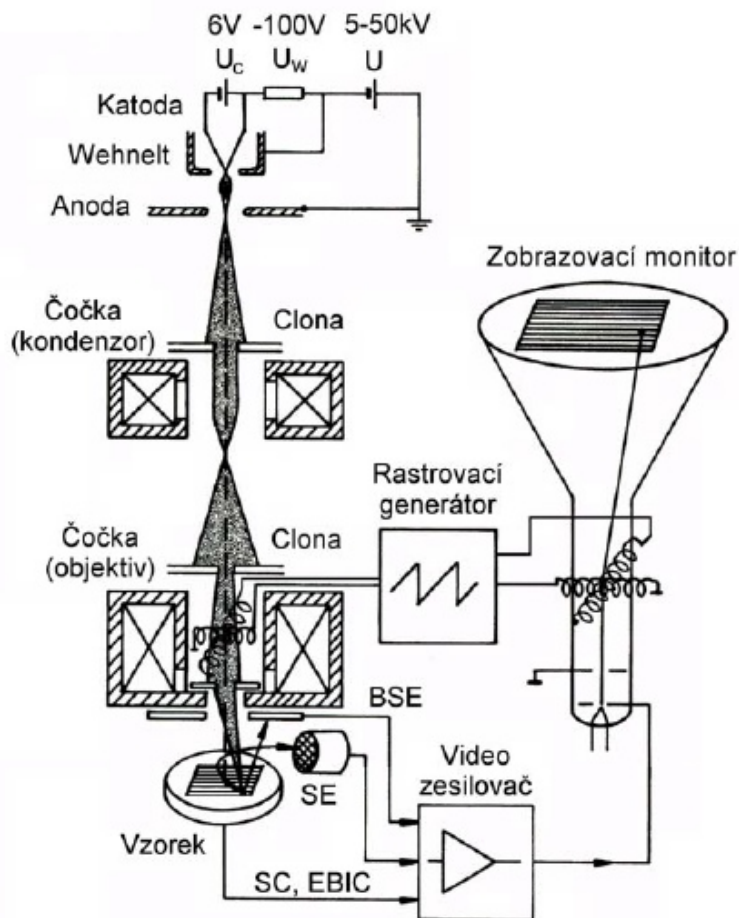
Elektronová mikroskopie slouží ke studiu mikrostruktury pevných látek. Na základě fyzikální tvorby obrazu dělíme elektronovou mikroskopii na dva základní druhy, a to na transmisní elektronovou mikroskopii (TEM) a rastrovací elektronovou mikroskopii (SEM) [20].

Základní princip, a to urychlení svazku elektronů, průchod skrz elektromagnetické čočky a dopad na vzorek je u obou metod stejný. V prvním případě ale pozorujeme elektrony prošlé, které jsou zachyceny na fluorescenčním stínítku, v případě druhém elektrony odražené či emitované ze vzorku zpět do detektoru. Následně je u obou metod zobrazen výsledný obraz pomocí PC monitoru. Obě tyto metody doznaly však různých modifikací [22].

### 3.3 PRINCIP RASTROVACÍ ELEKTRONOVÉ MIKROSKOPIE

Mikrostruktura materiálu je v rastrovacím elektronovém mikroskopu studována ve vakuu pomocí elektronového svazku. Vakuum je nezbytné z důvodu, aby nedocházelo ke srážkám elektronů s atomy atmosféry. V takovém případě by byly primární elektrony bržděny nebo rozptýleny a neměly by šanci se k povrchu vzorku dostat. Obecně platí, že čím kvalitnějšího vakua (nižšího tlaku) dosáhneme, tím lepších parametrů může elektronový svazek dosahovat.

Optická soustava u SEM se skládá z osvětlovacího systému, kam patří elektronová tryska a kondenzor. Zobrazovací systém tvoří vychylovací cívký a objektiv. Jde o soustavu elektromagnetických čoček, ve kterých můžeme pomocí ovládacích prvků měnit napětí a proud a tímto ovlivňovat "tok" elektronů v elektronovém svazku. Dalšími komponentami SEM jsou detektor (liší se podle sběru požadovaných signálů), modulační systém, obrazovka a výpočetní technika se softwarem [20].



**Obr. 6** Schéma rastrovacího elektronového mikroskopu [23].

Emise elektronů z katody je založena na principu termoemise, studené emise či jejich kombinaci. Při termoemisi jsou elektrony emitovány z povrchu katody vlivem vysoké teploty (používá se žhavené W vlákno nebo  $\text{LaB}_6$  krystal). Další variantou je tzv. studená emise, kdy jsou elektrony emitovány z katody vlivem elektrického pole. Výhodou zdrojů pro studenou emisi je jejich vysoká životnost oproti termoemisním zdrojům, avšak vyvážená vyšší pořizovací cenou a potřebou kvalitnějšího vakua. Kombinací termoemise a studené emise je Schottkyho jev, na kterém fungují Schottkyho zdroje elektronů. Elektrony emitované z katody jsou pomocí elektromagnetických čoček (obdoba optických čoček u světelné mikroskopie) usměrňovány, aby dopadaly na povrch vzorku v co nejtenčím svazku. Čočkami jsou postupně vychylovány, tak aby řádkovaly povrch vzorku “bod po bodu”. Při dopadu elektronů dochází k interakci s povrchem vzorku. Signální elektrony jsou vhodným potenciálem přitahovány na detektor, který vytváří signál upravený pro zpracování v zobrazovacím systému [21].

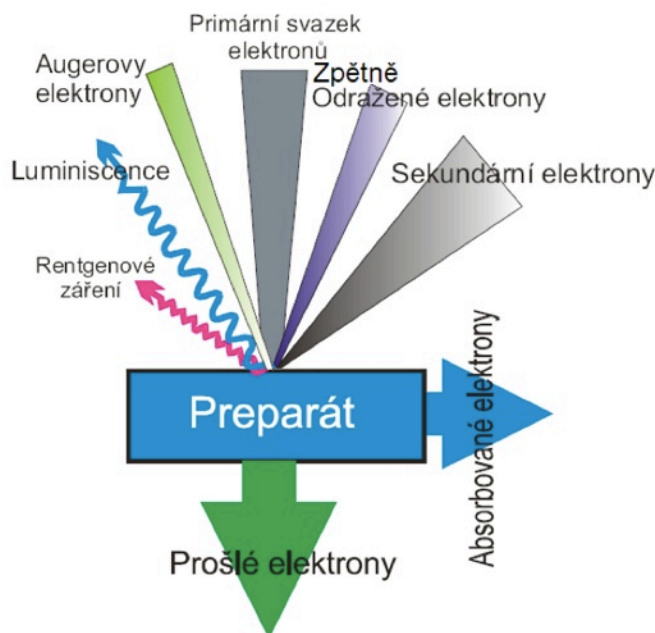
### 3.4 INTERAKCE PRIMÁRNÍCH ELEKTRONŮ S MATERIÁLEM

K interakci primárních elektronů se vzorkem dochází v objemu, jehož rozměr a tvar jsou funkcí atomového čísla (chemického složení materiálu), krystalové orientace, energie primárních elektronů a samozřejmě úhlu, pod kterým elektrony na povrch vzorku dopadají.



Při dopadu svazku primárních elektronů na povrch vzorku dochází k celé řadě jevů, při nichž může primární elektron ztratit část své energie nebo změnit trajektorii své dráhy. K energiovým ztrátám dochází v důsledku interakce elektronu s elektronovým obalem atomu, což může vést k několika jevům, mezi něž patří ionizace vnitřní hladiny atomu, excitace plasmonu (tj. energiového kvanta vln nábojové hustoty valenčních nebo vodivostních elektronů), Comptonův rozptyl, vybuzení elektronu uvnitř částečně obsazeného pásu, vybuzení mezipásového přechodu a emise kvanta brzdného záření. V případě, že primární elektron bude interagovat prostřednictvím Coulombovských sil s atomovým jádrem, dojde k rozptylu pružnému, při němž primární elektrony neztrácejí svou energii, mění pouze směr pohybu a mohou být i odraženy zpět nad povrch vzorku [23].

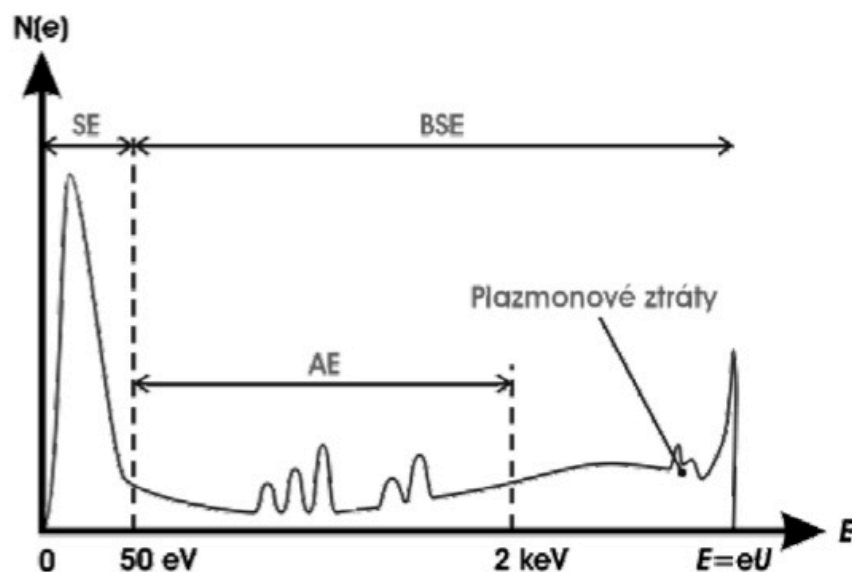
Po dopadu primárních elektronů na vzorek dochází ke srážkovým procesům. Tyto lze z hlediska energetické bilance rozdělit na pružné či nepružné. O pružném rozptylu se hovoří pokud primární elektrony změni pouze směr letu, ale zachovávají si svou původní nezměněnou energii. V případě nepružného rozptylu dochází k předání části energie atomům látky (primární elektrony ztratí svou energii), které mohou proces opakovat a tvoří další elektrony. Možné fyzikální signály vyvolané dopadem primárního elektronového svazku jsou zobrazeny na obr. 7. Všechny druhy signálů, s výjimkou rentgenového záření a Augerových elektronů (AE), nesou informaci o morfologii vzorku. Pro chemickou analýzu se využívají AE, zpětně odražené elektrony (BSE), katodoluminiscence a rentgenové záření. Pokud je vyžadována krystalografická informace, využívají se BSE, procházející elektrony a rentgenové záření. Nositeli informace o chemické vazbě jsou AE a rentgenové záření. Sekundární elektrony mohou nést navíc informaci o elektromagnetických vlastnostech vzorku. V závislosti na druhu zpracovávaného signálu můžeme dostat informace o povrchové topografii, lokálních změnách v materiálovém složení a celé řadě fyzikálních vlastností vzorku [23].



**Obr. 7** Možné druhy signálů vyvolané dopadem primárního elektronového svazku [23].

Elektrony emitované ze vzorku do vakua tvoří široké spektrum energií jak je vidět na obr. 8. Elektrony sekundární a zpětně odražené lze rozdělit na základě energetického hlediska. Pro jejich rozdělení proto byla smluvně určena hranice 50eV. Energie 0 až 50eV náleží SE, nad 50eV až do hodnoty energií primárního svazku! pak připadá na BSE [22].





Obr. 8 Energiové spektrum elektronů emitovaných ze vzorku po interakci s primárním svazkem [23].

### 3.5. KONTRAST V SEM

Obecně je kontrast  $K$  definován jako relativní změna signálu ze dvou libovolných bodů vzorku :

$$K = \frac{S_1 - S_2}{S_1 + S_2}, \quad (3.5.1)$$

kde  $S_1$  a  $S_2$  jsou signály ze dvou různých bodů. K signálu přispívá navíc šum, který je způsoben fluktuací emise elektronů z katody a statistickým rozptylem účinnosti procesů generace. Velikost poměru signál-šum  $S/N$  závisí na rychlosti tvorby obrazu a velikosti primárního proudu. Lidské oko rozliší dva body ležící vedle sebe s jasnem  $B$  a  $B + \Delta B$ , jestliže platí podmínka [25]:

$$\frac{S}{N} \geq 5 \cdot \frac{B}{\Delta B}. \quad (3.5.2)$$

Mezi nejpoužívanější typy kontrastu v SEM patří kontrast topografický a materiálový. Topografickou informaci nesou SE, BSE pak nesou materiálovou informaci. Přehled kontrastů dle Reimera [23]:

- *topografický kontrast* - závislost detekovaného signálu na lokálně se měnícím úhlu mezi povrchem vzorku a elektronovým svazkem a na umístění a sběrném úhlu detektoru
- *materiálový kontrast* - důsledek změny počtu odražených el. v závislosti na atom. čísle
- *kontrast krystalografické orientace*
- *magnetický kontrast*
- *napěťový a potenciálový kontrast*
- *nabíjecí kontrast.*

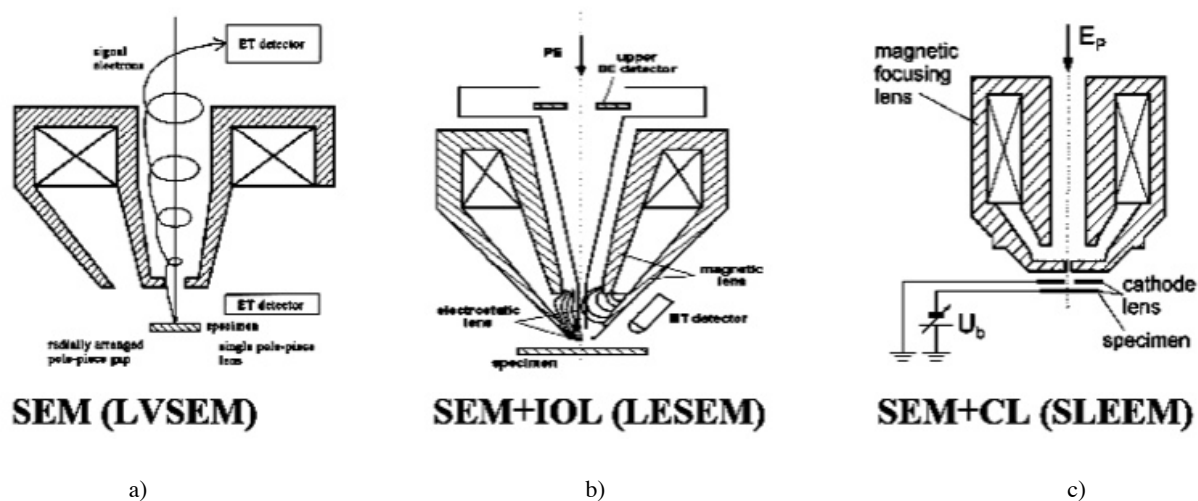
## 4 MIKROSKOPIE POMALÝMI ELEKTRONY

### 4.1. POMALÉ ELEKTRONY

V první řadě je třeba vymezit pojmy pomalé a velmi pomalé elektrony. Standardní SEM pracují s energiemi primárního svazku v desítkách keV (obvykle 30 keV - 10 keV), i když moderní přístroje umožňují použít i mnohem nižší energie. Za pomalé jsou považovány elektrony primární energie svazku nižší než 5 keV a o velmi pomalých elektronech lze hovořit pod hranicí 50 eV. Mez 5 keV vychází z toho, že pod touto energií přestává být výtěžek zpětně odražených elektronů (BSE) úměrný atomovému číslu materiálu vzorku, kdy ve standardních SEM mikrosnímácích se jeví jako světlejší prvek s vyšším atomovým číslem. Hranice oblasti velmi pomalých elektronů, 50 eV, odpovídá minimu závislosti střední volné dráhy pružného rozptylu elektronů na energii [26].

Mezi nevýhody použití pomalých a velmi pomalých elektronů patří zvýšení vlivu chromatické vady, difrakční vady, nízký jas elektronových zdrojů. Zvyšuje se vliv rozptylových polí a zvyšuje se vliv sběrného pole detektoru na elektronový svazek (je nutný nový návrh detekčních systémů) [20].

Z hlediska přístrojového existuje několik různých možností, jak v rastrovacích elektronových mikroskopech dosáhnout snížení dopadových energií a potlačit výše zmíněné nevýhody. Některé z nich lze vidět na obr. 9. V LVSEM vycházejí elektrony z trysky již na konečné nízké energii odpovídající použitému urychlovacímu napětí. LESEM je přístroj obsahující ve svém osvětlovacím tubusu mezi anodou trysky a koncem objektivové čočky tzv. booster, tedy trubici izolovanou od tělesa přístroje a udržovanou na kladném potenciálu několika kV. Relativně pomalé elektrony z trysky jsou v boosteru urychleny, takže jejich svazek lépe odolává vnějším rušivým vlivům i vadám čoček, a na konci tubusu pak zpět zpomaleny na konečnou nízkou energii [26].



**Obr. 9** Konstrukční uspořádání pro dosažení nízkých energií dopadu primárního svazku el. – a) LVSEM, b) LESEM a c) SLEEM. Specimen - vzorek, ET detector - detektor SE, electrostatic lens - elektrostatická čočka, magnetic lens - magnetická čočka, cathode lens - katodová čočka [27].

Nejlepších parametrů z těchto uspořádání dosahuje metoda SLEEM (Scanning LEEM), kdy je energie primárních elektronů snížena až těsně nad povrchem vzorku a sám vzorek je v silném elektrostatickém, nebo navíc i v magnetickém poli.

## 4.2. NÍZKOENERGIOVÁ ELEKTRONOVÁ RASTROVACÍ MIKROSKOPIE (SLEEM)

### 4.2.1. Katodová čočka

Metoda SLEEM je založena na elektronově-optickém prvku zvaném katodová čočka (Cathode Lens, CL), jejíž schéma je znázorněno na obr. 9 c). Katodu katodové čočky tvoří vzorek, na který je přivedeno záporné předpětí, a anodou je krystal YAG (ytrium-aluminium-garnet), plnící současně funkci detektoru. Elektrony primárního svazku jsou bržděny v silném elektrostatickém poli CL na svoji konečnou nízkou energii. Signální elektrony emitované ze vzorku jsou polem CL urychlovány směrem k detektoru, což výrazně zvyšuje poměr signál/šum a umožňuje detekovat silný signál zejména při velmi nízkých dopadových energiích. Na detektor (tedy anodu) dopadají elektrony z celého spektra emise – sekundární i zpětně odražené elektrony.

Hlavní výhodou tohoto systému je fakt, že elektronový svazek je při průchodu tubusem ponechán na relativně vysoké energii a je brzděn až v těsné blízkosti povrchu vzorku. Katodová čočka pak funguje jako jistý korektor aberací a umožňuje tak dosažení velmi vysokého rozlišení i na nejnižších energiích. Konečná dopadová energie elektronového svazku je dána rozdílem primárního urychlovacího napětí a předpětí na vzorku  $U_b$  [27].

### 4.2.2. Výhody SLEEM

Nízkoenergieová rastrovací elektronová mikroskopie má řadu výhod. Především se jedná o zvýšení kontrastu na nízkých energiích primárního svazku. S poklesem energie primárního svazku roste výtěžek SE a BSE, zmenšuje se interakční objem (dostáváme informaci o povrchu vzorku), zlepšuje se potenciálový kontrast, dochází k redukci nabíjení nevodivých vzorků a pod energií 100 eV se snižuje radiační poškození.

Navíc při práci na nízkých energiích se zvyšuje krystalografický kontrast, a to díky nárůstu poměru mezi pružně a nepružně odraženými BSE, a při práci na velmi nízkých energiích (vlnová délka elektronů je srovnatelná s meziatomovými vzdálenostmi) dochází k difrakci na mřížkách atomů, interferenci na atomových schodcích a tenkých vrstvách, rozptylu na povrchové potenciálové bariéře, odezvě na lokální hustotu stavů a zobrazení magnetických domén [20].

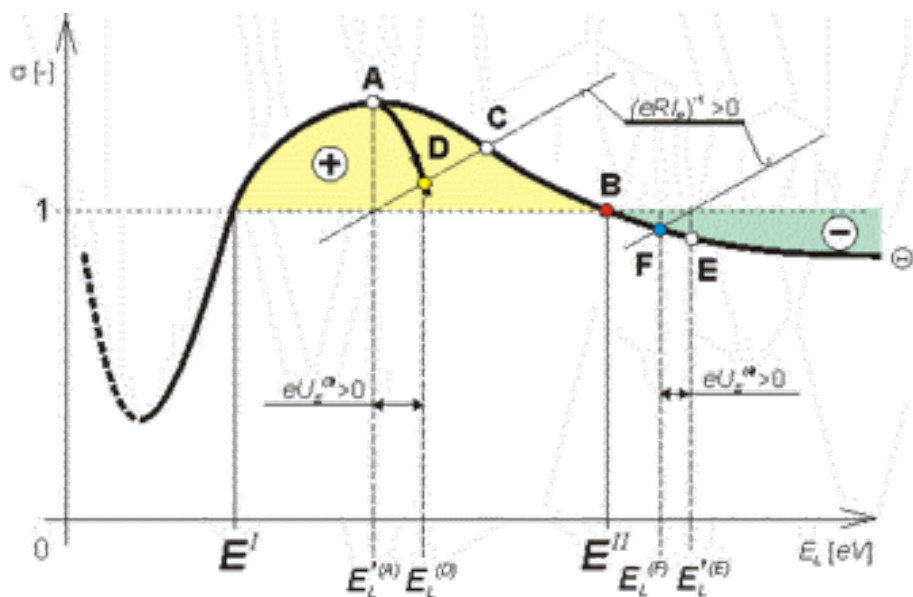
#### 4.2.2.1 Eliminace efektu nabíjení vzorků

Při pozorování nevodivých či špatně vodivých materiálů dochází zpravidla v SEM k hromadění náboje na exponovaných místech na vzorku. Výsledkem je pak nejasný či naopak příliš jasný a geometricky nesprávný obraz.

Obvyklou praxí jak se vyhnout nabíjení nekovových či špatně vodivých vzorků je jejich překrytí tenkou vodivou vrstvou (nejčastěji naprašování uhlíkem či zlatem). Nevýhodou této metody je fakt, že při nanesení jakékoliv vrstvy na povrch vzorku může dojít k překrytí drobných detailů, částic, struktury nebo poškození vzorku. Mezi další metody patří vybíjení pomocí iontového svazku (v současnosti nejrozšířenější metoda) či elektronového svazku. Nevýhoda této metody spočívá v zeslabení výsledného signálu v důsledku srážek částic s primárním svazkem elektronů.

Míru nabíjení vzorku popisuje závislost celkového výtěžku elektronů  $\sigma$  emitovaných ze vzorku na energii primárního svazku. Tato závislost je znázorněna na obr. 10. Z grafu je patrné, že při vyšších energiích se povrch vzorku nabíjí záporně a se snižující se energií se tento trend obrací. Z tohoto vyplývá, že musí existovat energie, kdy se vzorek nenabíjí ani kladně ani záporně, tedy poměr počtu elektronů dopadajících je roven počtu elektronů

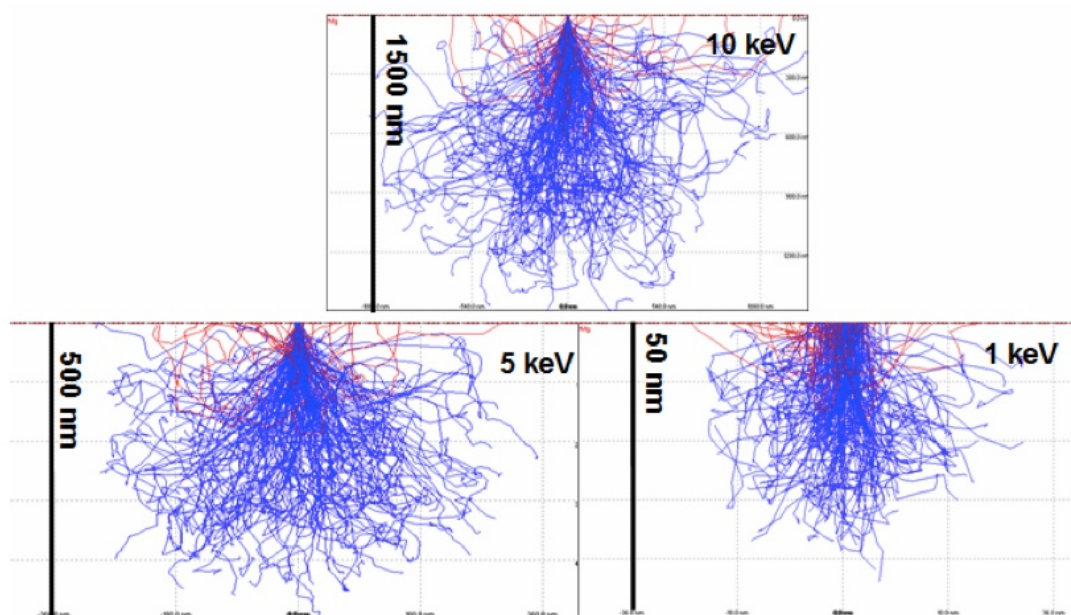
emitovaných. Tyto energie s označením  $E_I$  a  $E_{II}$  (tzv. kritické energie) lze nalézt pro většinu materiálů [21].



**Obr. 10** Závislost celkového výtěžku elektronů  $\sigma$  emitovaných ze vzorku na energii primárního svazku.

#### 4.2.2.2 Povrchová citlivost

V důsledku snížení energie elektronů primárního svazku dochází k neschopnosti elektronů prostoupit do větší hloubky. Tento “ozářený” objem vzorku je nazýván, jak již bylo řečeno, interakčním objemem. Na výsledné rozlišení má mimo jiné vliv velikost interakčního objemu spolu s velikostí stopy elektronového paprsku.



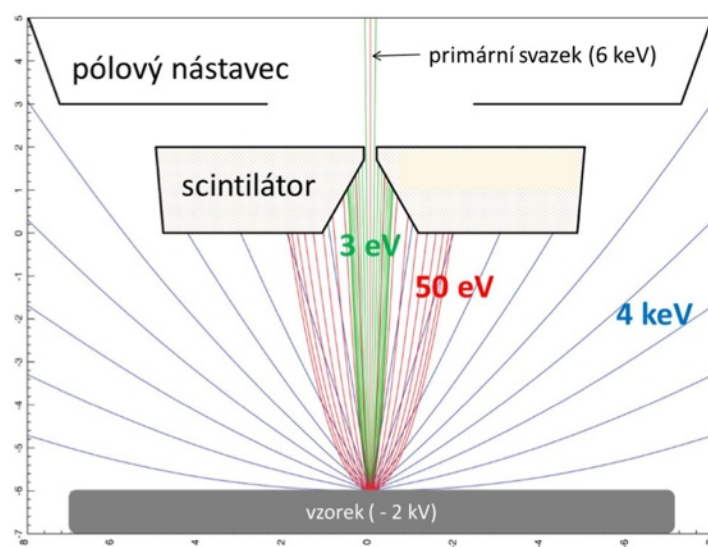
**Obr. 11** Závislost velikosti interakčního objemu na dopadové energii primárního elektronového svazku.

Zmenšení interakčního objemu je velmi výhodné pro jemné, drobné částice či struktury a pro tenké filmy a vrstvy. Se snižující se dopadovou energií narůstá povrchová citlivost. Tenké povrchové vrstvy jsou nejlépe pozorovatelné na energiích, kde interakční objem odpovídá tloušťce vrstvy. Při snížených energiích je ale zároveň velmi důležitá dokonalá čistota povrchu, především eliminace vrstvy nativního oxidu, který je schopný pokrýt povrch vzorku i během velmi krátké doby a získané informace nepochází ze vzorku, ale pouze z oxidové vrstvy. Závislost hloubkového rozměru interakčního objemu na energii primárního svazku je znázorněna na obr. 11, kde jsou v programu Casino zobrazeny trajektorie primárních elektronů v hořčíku (Mg) pro energie od 10 keV do 1 keV. Z provedených simulací je patrné, že s klesající energií svazku se zmenšuje i interakční objem, a to rychleji než lineárně.

#### 4.2.2.3 Materiálový kontrast

Nositel informace o materiálovém kontrastu jsou především BSE elektrony. V standardním SEM platí závislost výtěžku BSE na atomovém čísle. Tedy prvky s vyšším atomovým číslem se jeví jako světlejší a naopak. Obvykle dochází k tomu, že klasická SEM nabízí velmi slabý kontrast mezi oblastmi s blízkým atomovým číslem a je tedy velice těžké je v obraze rozlišit. Výhodou metody SLEEM je možnost změny a postupného ladění kontrastu atomového čísla v důsledku změny dopadové energie.

Navíc k vylepšení v módu SLEEM přispívá velmi vysoký poměr signálu k šumu a velká sběrová účinnost. Signální elektrony jsou záporným předpětím na vzorku urychlovány směrem k detektoru a navíc jsou jejich trajektorie stahovány k optické ose v silném elektrostatickém poli CL. Simulace trajektorií signálních elektronů, provedená v programu EOD (Electron Optics Design, [28]), je zobrazena na obr. 12. Při simulaci byly použity následující parametry: primární energie svazku 6 keV, záporné předpětí na vzorku -2 kV a finální dopadová energie 4 keV. V obrázku jsou vyznačeny trajektorie BSE s energií 4 keV a SE s energií 50 eV a 3 eV. Je vidět, že elektrony jsou kolimovány směrem k optické ose, což zaručuje silný signál a umožňuje detekci elektronů odražených pod velkými úhly od optické osy. Mimo to je značný podíl emitovaných sekundárních elektronů odfiltrován průnikem do osového otvoru detektoru, takže s rostoucím polem CL a tedy se snižující se energií dopadu získáváme stále čistší signál BSE [24].



Obr. 12 Trajektorie signálních elektronů v režimu CL [29].

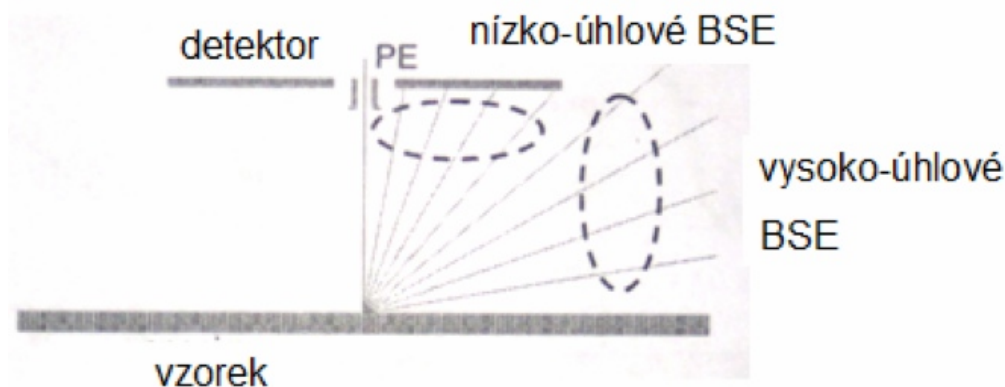
U heterogenních vzorků, např. slitin s precipitáty, je důležitý také dosah difuze primárních elektronů uvnitř vzorku, tedy již zmíněný interakční objem. BSE totiž získáváme z významné části interakčního objemu, která může daleko přesahovat rozměry precipitátu. Jeho signál se pak může i zcela ztrácet v signálu pocházejícímu z matrice v okolí precipitátu i pod ním.

V této oblasti lze tedy volbou energie dopadu optimalizovat materiálový kontrast, především pak v případě materiálů s velmi blízkým atomovým číslem, jejichž kontrast je na vysokých energiích zanedbatelný [27].

#### 4.2.2.4 Krystalografický kontrast

Hloubka vniku elektronů do vzorku je závislá na uspořádání krystalové mřížky a na energii primárního svazku elektronů. Nositeli informace o krystalové orientaci vzorku jsou pružně odražené BSE a také SE2. Tyto elektrony pocházejí z vrchní části interakčního objemu (proto je velmi důležitý stav povrchu) a jsou emitovány ze vzorku pod velkými úhly od optické osy [21]. Je také známo, že krystalografický kontrast roste s klesající energií dopadu primárních elektronů, a to v důsledku zvyšujícího se poměru mezi pružně a nepružně odraženými BSE.

Ve „standardním“ SEM umožňuje klasický BSE detektor detekovat odražené elektrony pod menším úhlem od optické osy, tedy převážně elektrony nesoucí informaci o chemickém složení vzorku (obr. 13), zatímco elektrony nesoucí krystalografický kontrast detekovány nejsou. Úhlové rozložení BSE závisí na řadě faktorů, mezi něž patří rozložení krystalového potenciálu, úhel dopadu svazku na danou krystalovou rovinu, atomové číslo atomů vzorku, tloušťka vrstvy u povrchových filmů a energie dopadajících elektronů [30].

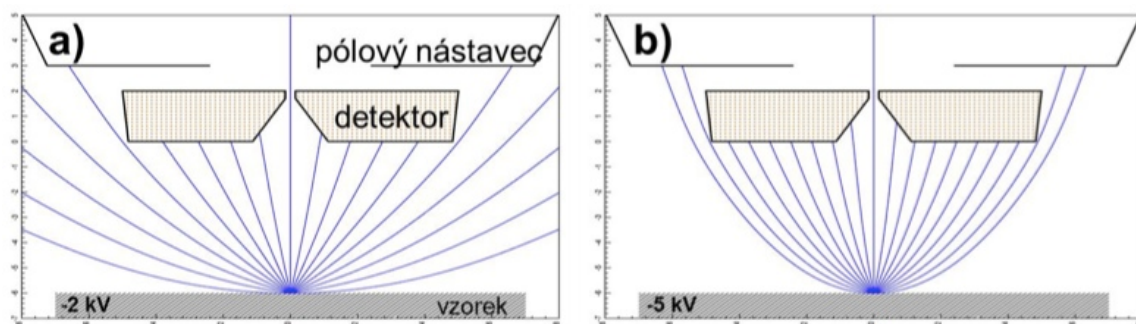


Obr. 13 Detekce zpětně odražených elektronů v standardním SEM [31].

Jak již bylo naznačeno v obr. 12, metoda SLEEM umožňuje detekci vysokoúhlových BSE, a to díky kolimaci signálních elektronů směrem k optické ose, což je způsobeno přítomností silného elektrostatického pole. Míra intensity stahování elektronů směrem k optické ose je vyjádřena pomocí faktoru, který se nazývá imerzní poměr. Imerzní poměr  $k$  je parametr definující optickou mohutnost CL, který je definován vztahem  $k = E_p/E_L$ , kde  $E_p$  je primární energie svazku a  $E_L$  je energie, s níž elektrony dopadají na povrch vzorku a která je dána rozdílem  $E_p$  a předpětí vzorku. Vyšší hodnota  $k$  znamená silnější elektrostatické pole CL a výraznější kolimaci signálních elektronů k optické ose [24].



Metoda SLEEM dokáže oba tyto faktory propojit, tedy nízkou dopadovou energii a detekci elektronů odražených pod velkými úhly a umožňuje tedy pozorovat i velmi nepatrné rozdíly v krystalografické orientaci.



**Obr. 14** Trajektorie BSE elektronů v poli katodové čočky v závislosti na předpětí, které je přivedeno na vzorek. Urychlovací napětí  $E_p$  je totžné v obou situacích [24].

## 5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 5.1 Al-Mg-Si SLITINA

#### 5.1.1. Krystalová struktura $\beta'$ fáze v Al-Mg-Si slitinách

Tyto slitiny, jak už bylo zmíněno výše, vykazují vysoký nárůst tvrdosti v důsledku precipitačního vytvrzování. Tento proces je podporován precipitací metastabilních fází Mg-Si v průběhu tepelného zpracování za mírných teplot (100-200°C). Precipitační sekvence je obecně popisována následujícím způsobem:

vznik přesyceného tuhého roztoku (SSSS)  $\rightarrow$  oblasti se zvýšeným obsahem Mg a Si  $\rightarrow$  GP zóny  $\rightarrow \beta'' \rightarrow \beta' + B' + U1 + U2 \rightarrow \beta$  (stabilní fáze)

Při rychlém ochlazení slitiny z homogenizační teploty 550°C na teplotu pokojovou vzniká přesycený tuhý roztok Mg a Si v Al. Dále prochází slitina žháním při teplotách typicky 100 - 200°C. Narůstá tvrdost díky formování fází podle tab. 3.

V první fázi precipitačního procesu se začínají formovat klastry se zvýšeným obsahem Mg a Si. Zpočátku jsou tyto klastry bohaté hlavně na Si díky jeho slabší rozpustnosti v Al a nižší rychlosti difuze. Následně pak Mg a větší množství Si difunduje do již vytvořených Si-oblastí a tvoří se tak Mg/Si klastry, z nichž se dále formují první GP zóny. V literatuře je označení GP zóny nebo také GP-I používáno pro vysoce koherentní jehlicovité částice, ze kterých se posléze vyvine  $\beta''$  nebo též plně koherentní sférické částice formované těsně po vytvoření Mg/Si klastrů.

Tab. 3 Fáze přítomné během precipitačního procesu [32].

Fáze	Složení	Jednotková buňka	Morfologie
GP (GP-I)	$Mg_xAl_{5-x}Si_6$	monoklinická	sférické částice (1 - 3 nm) až po jehlice (2 x 2 x 20 nm)
$\beta''$ (GP-II)	$Mg_5Si_6$	monoklinická, $a = 1.516$ nm, $b = 0.405$ nm, $c = 0.674$ nm, $\beta = 105.3^\circ$	jehlice cca 4 x 4 x 50 nm
U1 (typ A)	$MgAl_2Si_2$	trigonální, $a = 0.405$ nm, $c = 0.674$	jehlice, několik stovek nm dlouhé, $d = 15$ nm
U2 (typ B)	$MgAlSi$	orthorombická, $a = 0.675$ nm, $b = 0.405$ nm, $c = 0.794$ nm	jehlice, několik stovek nm dlouhé, $d = 15$ nm
$\beta'$	$Mg_{1.8}Si$	hexagonální, $a = 0.715$ nm, $c = 1.215$ nm	trubky několik stovek nm dlouhé, $d = 10$ nm
$\beta'$ (typ C)	$MgSi_{>1}$	hexagonální, $a = 1.03$ nm, $c = 0.405$ nm	stužky do 1 nm délky
$\beta$	$Mg_2Si$	FCC, $a = 0.639$ nm	plátky nebo čtverce do 20 nm

Při dalším vytvrzení (bývá spojováno a označováno jako GP-II zóny) je vyloučena fáze  $\beta''$ , která je plně koherentní s Al maticí podél osy  $b$  a semikoherentní podél os  $a$  a  $c$ , sestávající především z jehlic  $\sim 4 \times 4 \times 50$  nm. Mez pevnosti Al-Mg-Si slitin pochází právě z  $\beta''$  a GP-I fází. Fáze  $\beta'$  s hexagonální mřížkou je plně koherentní s Al-maticí  $\langle 001 \rangle$  podél  $c$ -osy. Tato fáze také koexistuje spolu s hexagonální  $\beta'$  fází a minimálně dvěma dalšími: U1 a U2.

Rovnovážná fáze  $\beta$  bude blíže popsána v odstavci 5.1.2.



### 5.1.2 Experimentální materiál

Jako experimentální vzorek byla vybrána hliníková slitina Al-Mg-Si. Tato slitina je tvárná, svařitelná, vykazuje dobrou korozní odolnost a lze ji povrchově upravovat. Díky těmto vlastnostem nachází uplatnění hlavně v automobilovém průmyslu a stavebnictví. Jednou z fází, která se ve slitině Al-Mg-Si tvoří v průběhu precipitačního zpevnění, je tzv.  $\beta$  fáze s chemickým složením  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , krystalovou mřížkou FCC (typ anti- $\text{CaF}_2$ ) a mřížkovým parametrem  $a = 0,639 \text{ nm}$  [24,33,34]. Tato fáze se vyskytuje ve dvou morfologiích, a to ve standardní obdélníkové (popř. čtvercové) zatímco druhá morfologie je hexagonální. Tyto dva typy vykazují rovněž odlišnou krystalovou orientaci vůči matici. Obdélníkový či čtvercový tvar  $\beta$  fáze je orientován vůči matici následujícím způsobem:

$$\{001\}_{\text{Al}} \parallel \{001\}_{\beta}, \langle 100 \rangle_{\text{Al}} \parallel \langle 110 \rangle_{\beta}.$$

Precipitáty hexagonálního tvaru, se kterými se setkáme ve slitinách legovaných malým množstvím Cu, Au nebo Ag, jsou vůči matici orientovány takto:

$$\{111\}_{\text{Al}} \parallel \{111\}_{\beta}, \langle 110 \rangle_{\text{Al}} \parallel \langle 110 \rangle_{\beta} [35,36].$$

K experimentům byla použita slitina Al-1,0%Mg<sub>2</sub>Si-0,05%Au válcovaná do plátu o tloušťce 1 mm. Pak následovalo rozpouštěcí žhánání při teplotě 575°C po dobu 60 minut, zakončené chlazením ve vodě o teplotě 0°C. Následovalo umělé stárnutí při teplotě 400°C po dobu 64 min. Vystárnuté vzorky byly rozděleny na plátky velikosti 5x5mm. Povrch vzorku byl ošetřen standardním metalografickým postupem, tedy mechanickým leštěním. Před pozorováním v mikroskopu byl vzorek leptán ve fenolu, jenž selektivně leptá pouze matici a zajišťuje tak lepší viditelnost precipitátů. Vzorek byl připraven týmem vedeným prof. Kenji Matsudou v laboratořích na University of Toyama v Japonsku a k experimentům byly použity rastrovací elektronové mikroskopy různých výrobců, které jsou popsány níže.

Tab. 4 Chemické složení pozorovaných slitin.

	Mg	Si	Cu	Au	Al
Experimentální materiál	<b>0.67</b>	<b>0.35</b>	<b>0</b>	<b>0.05</b>	<b>zbytek</b>
dopovaný Au					

## 5.2. PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ

### 5.2.1. Tescan Vega TS 5310

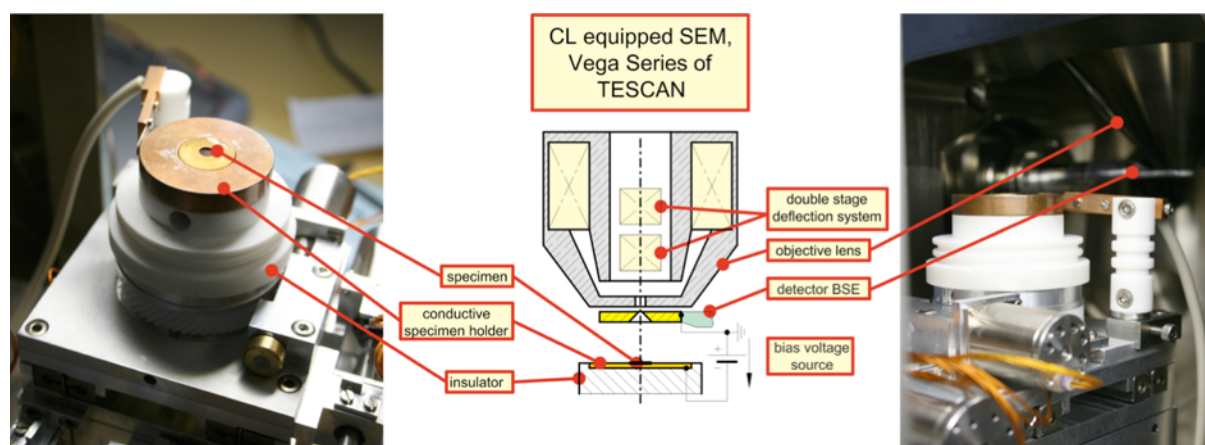
Laboratoř Ústavu přístrojové techniky na Akademii věd je mimo jiné vybavena rastrovacím elektronovým mikroskopem s motorizovaným manipulátorem Tescan Vega TS 5310. Vakuum je zajištěno pomocí turbomolekulární a rotační vývěvy. Mikroskop je speciálně upraven pro detekci pomalých elektronů, má automatizované nastavování a mnoho dalších automatizovaných funkcí, dálkové ovládání mikroskopu s možností diagnostiky na dálku, intuitivní ovládání prostřednictvím software v operačním systému MS Windows, důmyslný archivační systém, zpracování obrazu, odměřování v obraze a unikátní čtyřočkový elektronově optický tubus. Mikroskop nabízí vhodné podmínky pro komplexní analýzu

vzorků a je vybaven SE detektorem, akustickou kontrolou dotyku, vysunovacím BSE detektorem, detektorem pomalých elektronů a již zmíněným modulem katodové čočky. Několik základních technických údajů lze vidět v tab. 5.

**Tab. 5** Specifikace mikroskopu Tescan Vega TS 5310 [37].

<b>Rozlišení</b>	<b>3nm</b>
<b>Urychlovací napětí</b>	<b>200eV - 30keV</b>
<b>Proud ve stopě</b>	<b>1 pA - 2uA</b>
<b>Rastrovací rychlost</b>	<b>600ns - 10ms/px</b>
<b>Velikost obrazu</b>	<b>4096x4096px,</b>

Zdrojem elektronů je wolframová přímo žhavená katoda. Pro lepší orientaci na vzorku lze zvolit fish-eye mód s minimálním zvětšením 4x. Všechny funkce mikroskopu jsou řízeny pomocí myši a trackballu prostřednictvím programu VEGA TC v operačním systému MS Windows. Reálnou podobu komory rastrovacího mikroskopu zobrazuje obr. 15 [21].



**Obr. 15** Pohled do komory rastrovacího elektronového mikroskopu Tescan Vega TS 5310 [21].

### 5.2.2. FEI Magelan 400L

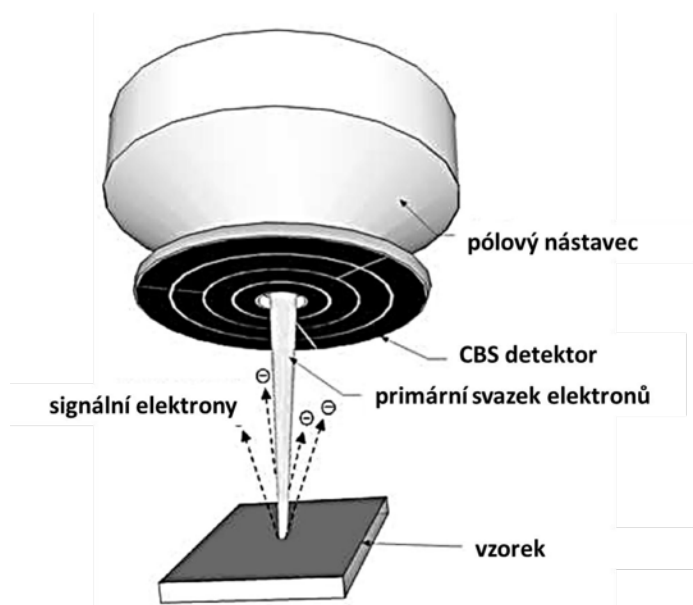
Část experimentů byla provedena v komerčním mikroskopu od firmy FEI (obr. 16), který je rovněž vybaven systémem katodové čočky, a nachází se v laboratořích ÚPT. Firma FEI používá pro označení tohoto režimu zkratku BD (beam deceleration). Jedná se o mikroskop Magellan 400L. Tento mikroskop je vybaven nejmodernější technologií FEI, a to elektronovým tubusem Elstar™ s UC monochromátorem (energieová šířka < 0,2 eV, minimalizace chromatické vady) a Schottkyho katodou.

Patří tak k absolutní špičce ve své třídě a nabízí rozlišení pod 1 nm. Podrobné specifikace přístroje lze nalézt na internetových stránkách společnosti FEI [39].



**Obr. 16** XHR SEM Magellan 400L [38].

Jak již bylo zmíněno, mikroskop je vybaven tzv. módem BD (tedy katodovou čočkou = CL) a nabízí přiložení záporného předpětí na vzorek až do výše  $-4$  kV. Minimální energie dopadu primárních elektronů není u Magellanu omezena.



**Obr. 17** Schématický náčrt detektoru CBS v mikroskopu FEI – Magellan [40].

Co do detekčního systému, je mikroskop, kromě standardního Everhart-Thornleyho detektoru sekundárních elektronů (ETD) v komoře, vybaven in-lens detektorem TLD (through-the-lens) nad objektivem, který může být operován jak v SE, tak BSE režimu. Detektory ETD a TLD mohou pracovat také v módu BD, ale nejlepší výsledky v tomto režimu poskytuje scintilační detektor zasouvaný pod pólový nástavec (CBS – concentric-back-scattered detektor).

Detektor CBS se skládá z několika koaxiálních mezikruží a umožňuje úhlovou separaci detekovaných elektronů. V kombinaci s režimem CL, v němž jsou primární elektrony stahovány k optické ose, lze volbou vhodné pracovní vzdálenosti a imerzního poměru detekovat prakticky celé úhlové spektrum emitovaných elektronů. Elektrony emitované pod malými úhly, které uniknou otvorem v detektoru do tubusu, zachycuje detektor TLD [24].

Schéma CBS detektoru na obr. 17 ukazuje čtyři soustředná pole detektoru a jeho umístění v komoře mikroskopu.

Mikroskop Magellan v ÚPT AV ČR je vybaven energiově disperzním analyzátozem rtg záření APOLO X (firma EDAX), detektorem EBSD (electron back scatter diffraction) s kamerou HIKARI a detektorem barevné katodoluminiscence (Mono CL4 firmy Gatan).

### 5.2.3. Carl Zeiss ULTRA 55

Tento přístroj se nachází na fakultě Materiálových věd a inženýrství na FSI VUT. Jedná se o rastrovací elektronový mikroskop s autoemisním zdrojem a vysokou rozlišovací schopností, který je rozšířen o analyzátory chemického složení (EDS, WDS) a dále o fázovou analýzu pomocí difrakce zpětně rozptýlených elektronů (EBSD). Přístroj je dále doplněn o systém lokálního vpouštění dusíku nebo kyslíku pro omezení nabíjení a/nebo uhlovodíkové kontaminace preparátu – umožňuje pozorování i zcela nevodivých materiálů, pokud se ve vakuu neodpařují.

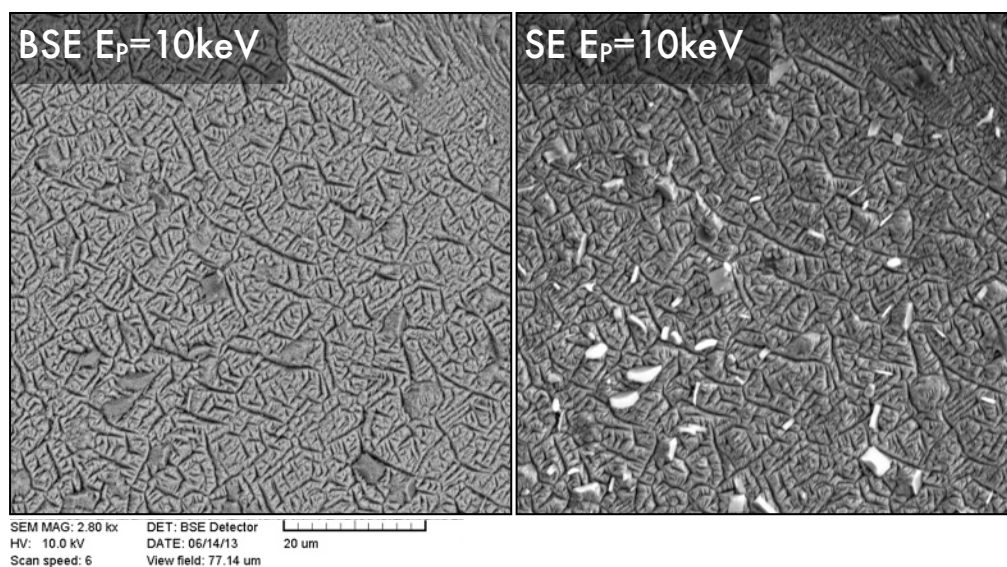


Obr. 18 FEG-SEM mikroskop Carl Zeiss ULTRA 55 [42].

Rozlišovací schopnost mikroskopu je 0.8 nm při 15 kV, eventuálně 1.6 nm při 1 kV, přičemž rozsah urychlovacích napětí může dosahovat 0.02 kV - 30kV (proud ve svazku: 4 pA – 20 nA). Mikroskop je vybaven celou řadou detektorů (sekundárních elektronů (jak “out-lens”, tak i „in-lens“), zpětně odražených elektronů (na pólovém nástavci, „in-lens“ s možností energiové filtrace a dále na tubusu detektoru EBSD pro snímání v nízkém úhlu) i analytických detektorů (EDS – Oxford X-max 20 mm<sup>2</sup>, rozlišení na Mn K $\alpha$  = 125 eV, plocha 20 mm<sup>2</sup>; WDS – Oxford Wave; EBSD – Oxford/HKL Nordlys) [41].

### 5.3. ZOBRAZENÍ PRECIPITÁTŮ Mg<sub>2</sub>Si VE SLITINĚ HLINÍKU

Zobrazování precipitátů v Al slitinách prostřednictvím standardní elektronové mikroskopie nepřináší v řadě případů uspokojivé výsledky, jak je demonstrováno v obr. 19. Na obr. 19 je zobrazena struktura materiálu v mikroskopu Tescan pomocí SE a BSE, tudíž jde o standardní SE a BSE snímek, který byl získán při parametrech  $E_p=10\text{keV}$  a zvětšení 2800 $\times$ . Matrice je po leptání fenolem na zvýraznění precipitátů dosti poničená. Precipitáty jsou poměrně dobře viditelné v SE snímku, ale v důsledku jejich různorodého postavení v matici dochází k tomu, že některé hrany jsou značně přesvětleny díky hranovému kontrastu. Jak již bylo uvedeno, studium  $\beta$  fáze je značně problematické z hlediska přesného určení typu precipitátu. V standardních SE snímcích můžeme na základě tvaru identifikovat pouze perfektní (nepoškozené) precipitáty a navíc hranový efekt tuto klasifikaci znesnadňuje. Tyto mikrosnímky neposkytují kontrast mezi běžnými a hexagonálními precipitáty  $\beta$  fáze a navíc velmi složitá topografie povrchu, která je důsledkem leptání fenolem, dělá viditelnost precipitátů méně jasnou.

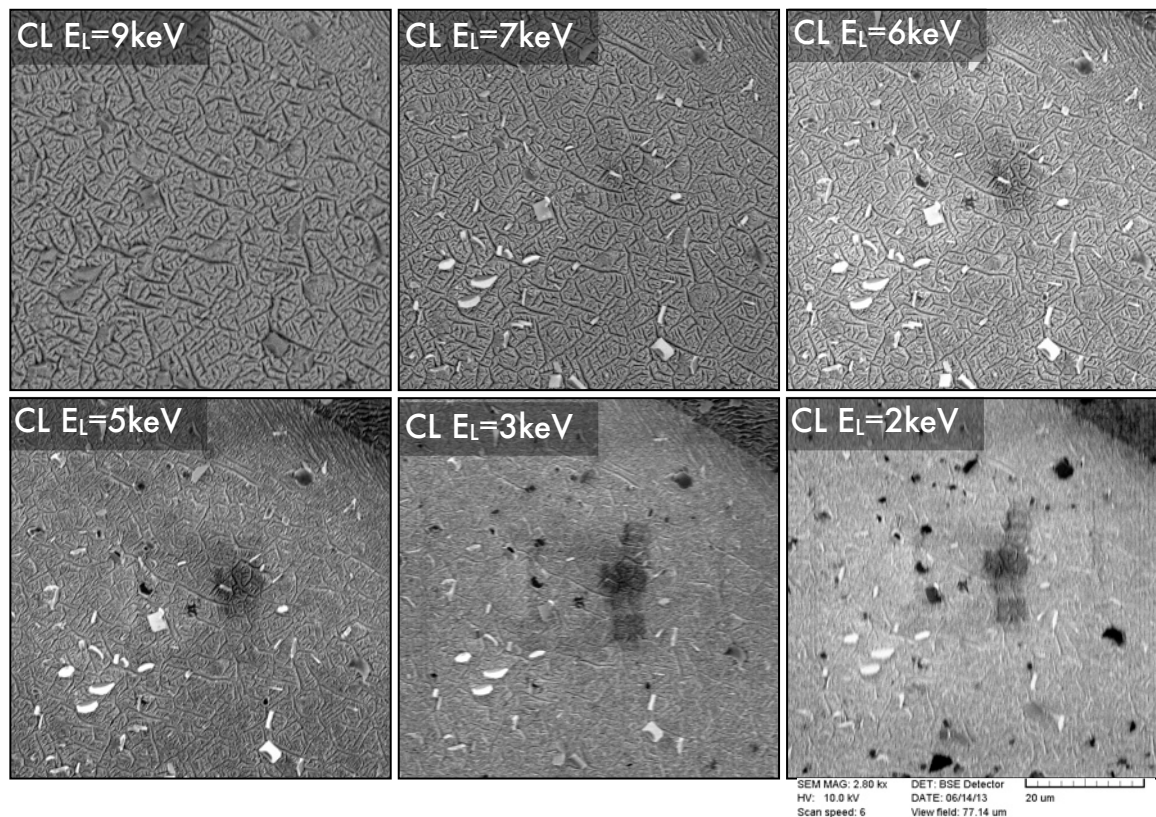


**Obr. 19** Vybraná oblast povrchu vzorku slitiny Al-Mg-Si-Au zobrazená ve standardním SEM pomocí SE a BSE.

Jedna z možností, jak rozlišit typ precipitátu na základě i jiného parametru, než je jeho tvar (který jak zmíněno výše může být poškozen, či částečně překryt maticí), je se zaměřit na specifičnost orientace jednotlivých typů precipitátů vzhledem k matici. Obr. 20 zachycuje vývoj kontrastu mezi maticí a precipitáty v závislosti na dopadové energii pomocí CL. Primární energie svazku byla ponechána na 10 keV a pomocí záporného předpětí vzorku byla dopadová energie postupně snižována až na 2 keV. Hodnota dopadové energie je vždy uvedena na příslušném snímku, hodnota předpětí je rozdíl mezi  $E_p$  a  $E_L$ . Se snižující se

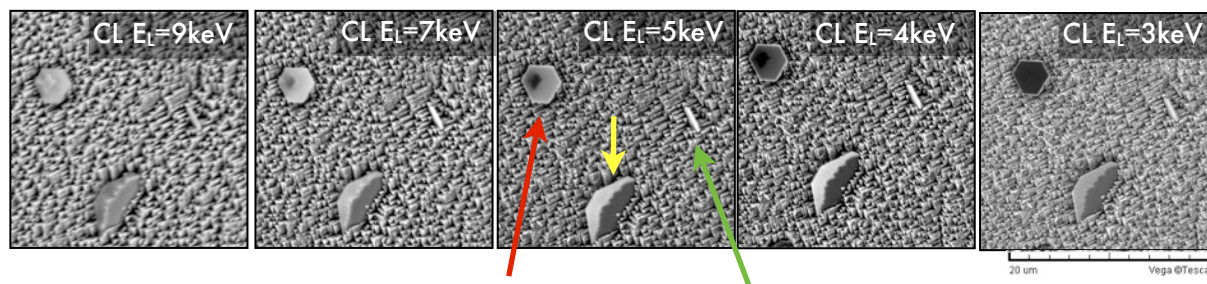


energií dopadu dochází ke dvěma jevům, a totiž k postupnému tmavnutí hexagonálního precipitátu jednak vůči matici a jednak vůči precipitátu s obdélníkovou nebo osmistrannou morfologií, což tedy umožňuje určit typ precipitátu nejen na základě jeho tvaru (jak je zmíněno výše - někdy nemožné), ale i na základě intenzity detekovaného signálu a jeho kontrastu vůči matici i ostatním precipitátům.



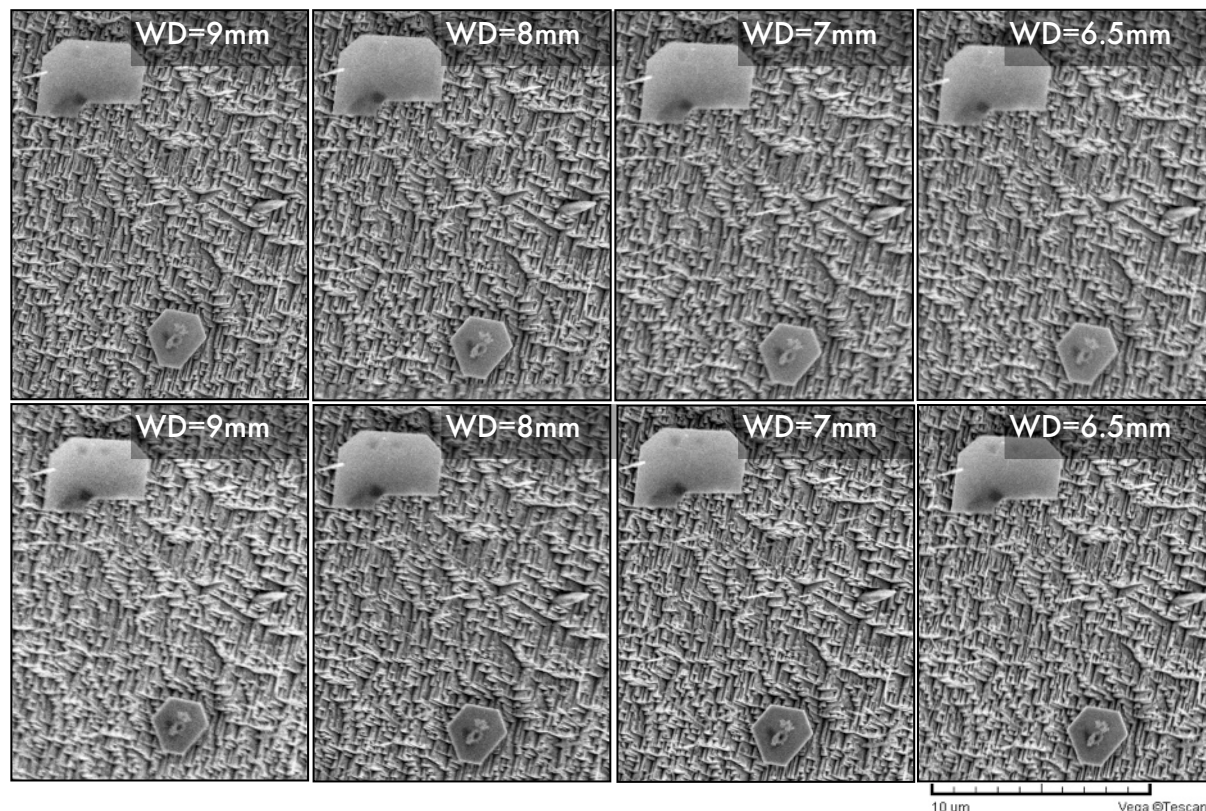
**Obr. 20** Série mikrosnímků z Tescan VEGA pořízených s dopadovou energií vyznačenou na každém snímku.

Pro větší názornost byla pořízena série mikrosnímků při zvětšení 3960x, kde je zcela zřetelně zobrazen hexagonální precipitát spolu s dalšími dvěma standardními precipitáty pro porovnání. Díky těmto snímkům není pochyb o již zmíněné změně kontrastu. Specifický kontrast mezi hexagonálním precipitátem a precipitáty standardními má svůj původ v krystalografickém kontrastu. Jak již bylo uvedeno v teoretické části práce, s klesající energií dopadu a se zvyšujícím se imerzním poměrem dochází k dvěma jevům. V první řadě roste povrchová citlivost, což umožňuje zviditelnit i malé a tenké precipitáty a lépe je odlišit od matrice. Kontrast mezi samotnými precipitáty je způsoben zvyšováním krystalografického kontrastu s rostoucím imerzním poměrem.



**Obr. 21** Vývoj kontrastu mezi jednotlivými precipitáty v závislosti na energii dopadu: červený - hexagonální, žlutý - destičkovitý, zelený - jemné tyčinky.

Na stejném přístroji byl proveden také experiment, zaměřený na změnu pracovní vzdálenosti (WD) a s ní související vývoj kontrastu jako v případě popsaném výše. Byla nalezena hraniční energie, kdy ještě hexagonální precipitát zůstává v původních odstínech (světlý) a následně při konstantní dopadové energii  $E_L$  došlo ke snižování WD z původních 9mm až na 6.5mm. Při dalším zmenšování WD by již hrozila kolize detektoru CL s držákem vzorku. Energie primárního svazku byla 10 keV, předpětí na vzorku 5.5 keV, respektive 5 keV, zvětšení 6000x.



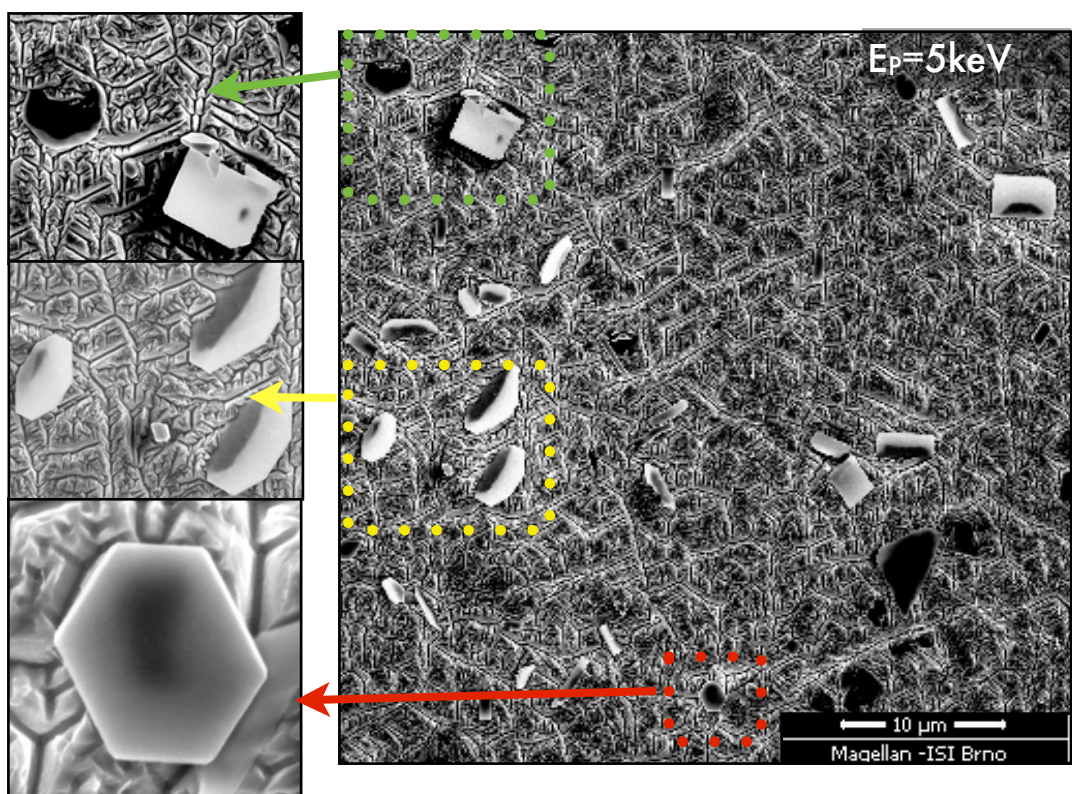
**Obr. 22** Vývoj kontrastu mezi precipitáty při změně hodnoty pracovní vzdálenosti při dopadové energii  $E_L = 4.5$  keV (nahore) a  $E_L = 4$  keV (dole).

Cílem tohoto experimentu bylo zmenšováním pracovní vzdálenosti zvyšovat sběr vysoko-úhlových BSE, který nastává při zvýšení imerzního poměru. Výsledky ovšem nepřinesly uspokojivé potvrzení dříve zmíněného faktu, což může být způsobeno malým rozsahem šetřených pracovních vzdáleností.

Doposud popsané experimenty byly provedeny na mikroskopu Tescan VEGA. Další experimenty byly provedeny v modernějším přístroji, a to v mikroskopu FEI Magellan400L za podobných podmínek (katodová čočka).

Za následujících parametrů snímání ( $E_P = 5$  keV,  $WD = 4.9$  mm, zvětšení 1500x, detektor TLD) byl pořízen obr. 23, kde lze vidět v detailu jednotlivé druhy přítomných precipitátů (hexagonální dole, čtvercové i oktagonální plátky) a také jejich umístění v matici a velmi malou tloušťku. Hexagonální precipitáty se v mikrosnímku jeví jako tmavé, avšak tento typ kontrastu se objevuje i u jiných druhů precipitátů.

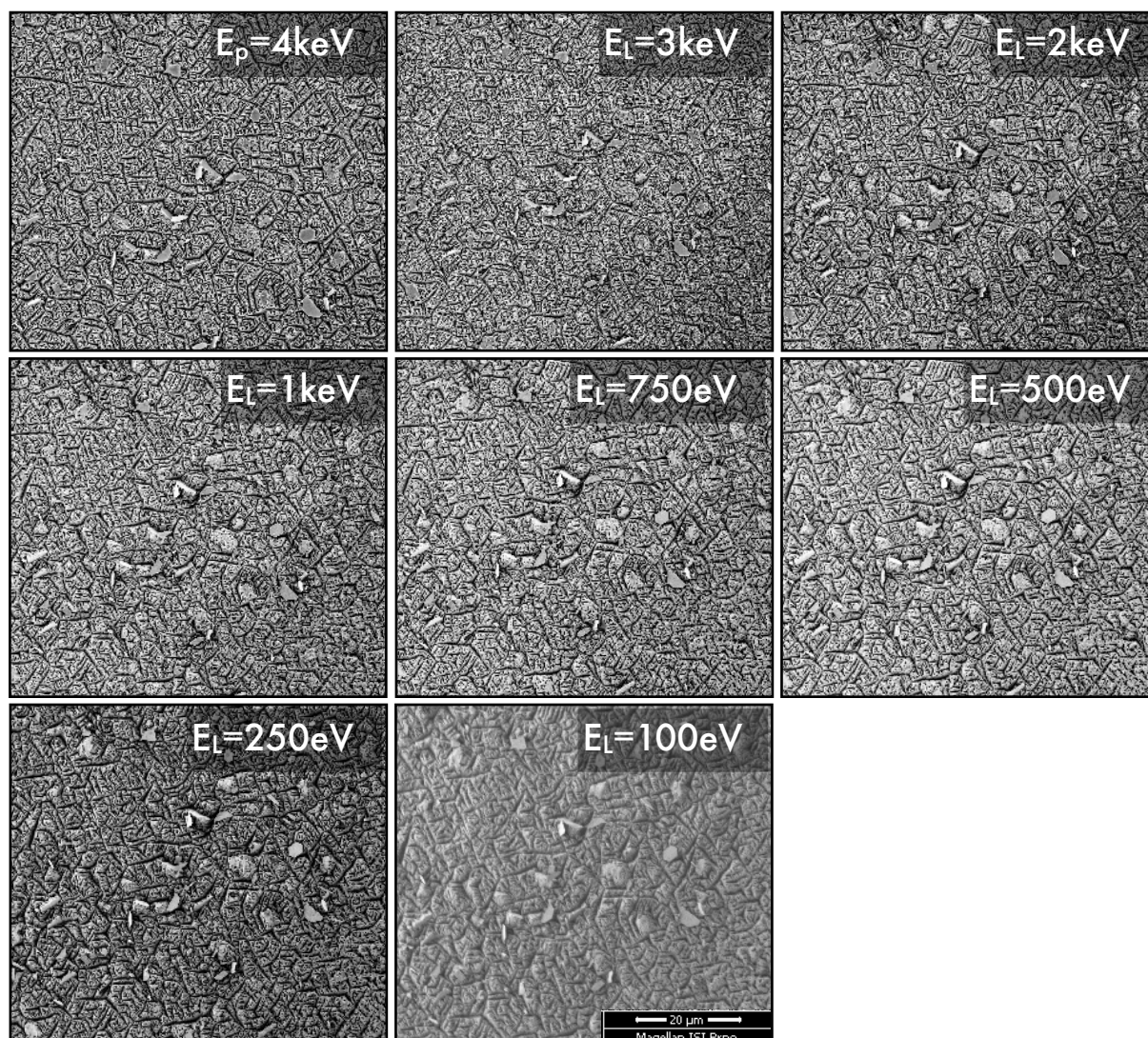




**Obr. 23** Snímek mikrostruktury pořízený mikroskopem FEI Magellan400 s dopadovou energií 5 keV bez použití CL. Vlevo jednotlivé druhy precipitátů.

Byla opět pořízena série mikrosnímků struktury v závislosti na energii dopadu v režimu CL (obr. 24). Ve vybrané oblasti se nacházejí všechny druhy precipitátů, tedy i hexagonální fáze. Parametry experimentu: předpětí na vzorku 4 keV, zvětšení 650x, WD = 5.3 mm, dopadová energie jsou opět vyznačeny pro každý snímek zvlášť. Se snižující se energií dochází ke zvýšení povrchové citlivosti a dalším jevům, které s režimem katodové čočky souvisí a jsou blíže vysvětleny v kapitole 4.2.2., avšak z hlediska kontrastu zůstávají precipitáty na podobné úrovni. Absenci jevu poklesu signálu hexagonálních precipitátů lze vysvětlit na základě jiného detekčního systému mikroskopu. A je tedy nutné vzít v úvahu, že daného kontrastu není možno dosáhnout v libovolném přístroji, a to i za dodržení velmi podobných podmínek.

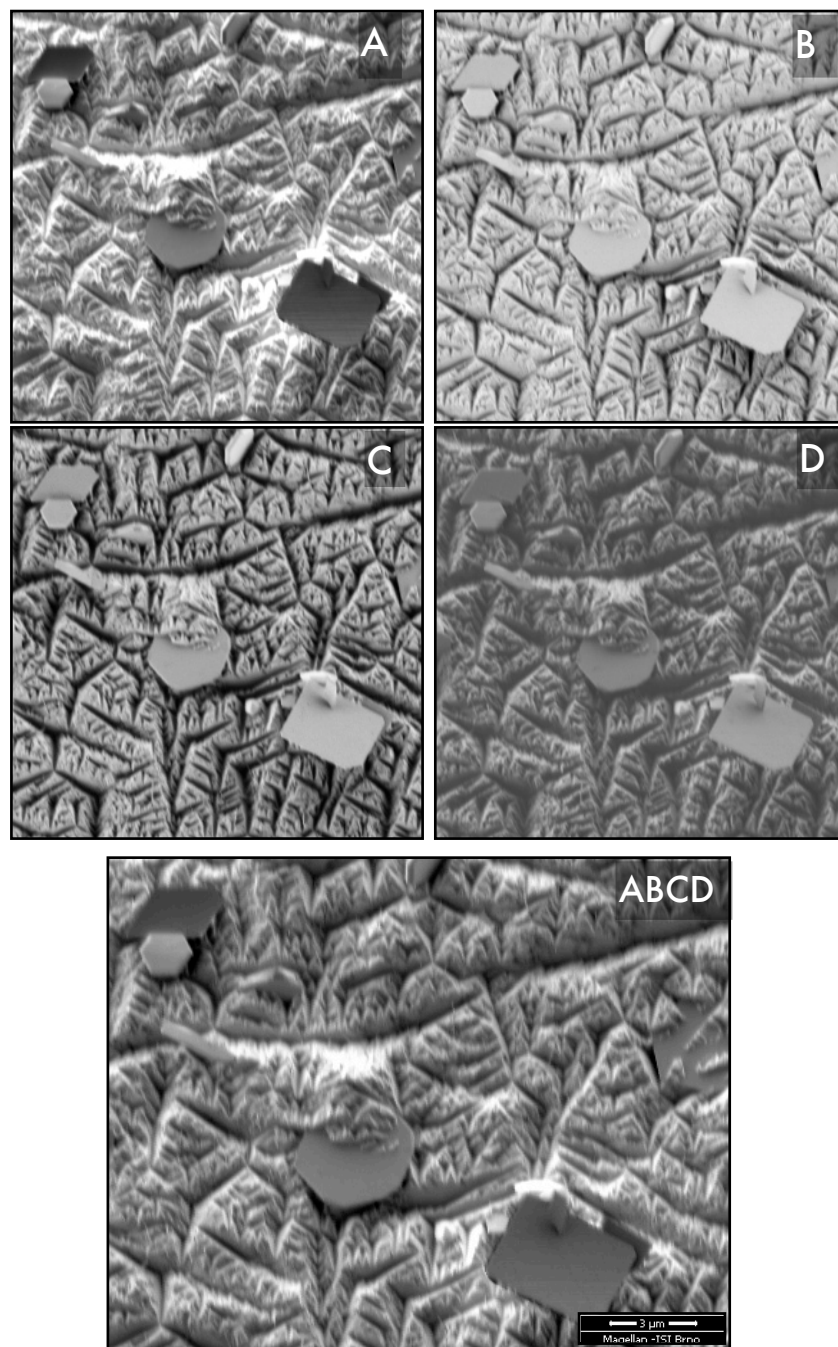




**Obr. 24** Série mikrosnímků struktury s precipitáty v závislosti na  $E_L$  z mikroskopu Magellan400.

Mikroskop Magellan je také vybaven segmentovaným polovodičovým detektorem CBS. Existuje několik publikací, v nichž lze nalézt obecná doporučení, jak nastavit parametry mikroskopu tak, aby byl kontrast krystalové orientace co největší. Tyto publikace se obecně shodují v tom, že k dosažení lepšího kontrastu mezi zrny v polykrystalických materiálech je nutno detekovat elektrony odražené pod velkými úhly od optické osy. V kombinaci s režimem CL, v němž jsou primární elektrony stahovány k optické ose, lze volbou vhodné pracovní vzdálenosti a imerzního poměru detekovat prakticky celé úhlové spektrum emitovaných elektronů. Elektrony emitované pod malými úhly, které uniknou otvorem v detektoru do tubusu, zachycuje detektor TLD. Názorná ukázka jak ovlivňuje úhel elektronů od optické osy získaný obraz je vidět na obr. 25.

Parametry snímání byly následující: dopadová energie  $E_L = 500$  eV, předpětí na vzorku 4 keV, zvětšení 4830x, pracovní vzdálenost  $WD = 6.8$  mm, použitý segment detektoru lze vidět na snímcích.



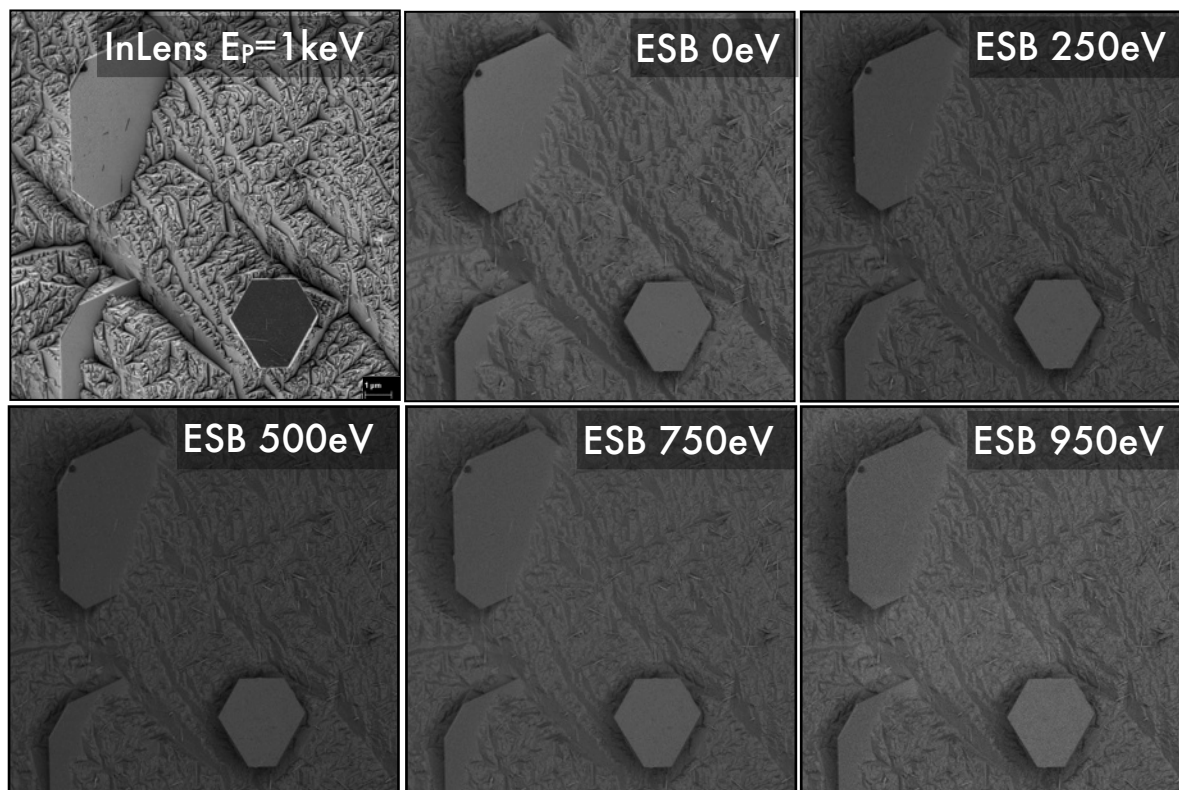
**Obr. 25** Vývoj kontrastu v závislosti na úhlu elektronů od optické osy. Na posední snímku jde o detekci celého spektra elektronů pomocí všech 4 částí detektoru.

V mikroskopu Magellan 400L nebyl, oproti předpokladu a zkušenostem, získaným pomocí mikroskopu Tescan, pozorován žádný charakteristický vývoj kontrastu mezi jednotlivými precipitáty a matricí materiálu v závislosti na energii. Toto může být zapříčiněno odlišností detekčního systému v mikroskopu Tescan a Magellan.

Další série experimentů byla provedena na moderním mikroskopu Carl Zeiss ULTRA55 v laboratořích Ústavu materiálových věd a inženýrství na FSI VUT, který je vybaven systémem energiové filtrace (obr. 26). Díky předpětí přivedenému na mřížku (až do výše 1500 eV) těsně přes detektorem jsou odfiltrovány elektrony o dané nebo nižší energii. Stejný

vzorek jako při předchozím experimentu byl plazmově očištěn v komoře mikroskopu a byla nalezena vhodná oblast obsahující více druhů precipitátů včetně hexagonální  $\beta$  fáze.

Primární dopadová energie byla po celou dobu 1 keV a předpětí na filtrační mřížce je uvedeno jednotlivě na každém snímku, zvětšení 14000x. První snímek (vlevo nahoře) byl pořízen pomocí SE o energii 1 keV a obraz zachycen na detektor “InLens”, což je detektor SE umístěný uvnitř objektivové čočky. Další snímky jsou získané pomocí ESB detektoru s aplikací energiové filtrační mřížky.



**Obr. 26** Série mikrosnímků získaných pomocí mikroskopu Carl Zeiss ULTRA55 s použitím ESB detektoru a energiové filtrace BSE elektronů.

Podle Nagoshiho [43] dochází v závislosti na předpětí na mřížce k určitému vývoji kontrastu topografického i Z-kontrastu. Je ale možné, že chemické složení precipitátů není natolik odlišné, aby jsme jej touto metodou mohli detekovat. Respektive ve zmíněném článku je experiment zaměřen na Zn slitinu povlakovanou Al. Tyto prvky leží v periodické tabulce relativně daleko od sebe ( $Z = 13-30$ ), narozdíl od prvků Mg, Al a Si, jejichž atomová čísla “Z” sousedí (12-13-14) a kontrast tím pádem není příliš znatelný. Pro námi posuzovaný materiál bude třeba nalézt ideální podmínky v průběhu budoucích experimentů.

Narozdíl od prvotního experimentu v mikroskopu Tescanu, došlo ke zcela opačnému jevu, kdy hexagonální precipitát se jeví tmavý v režimu SE. Ale při aplikaci ESB mřížky se kontrast nemění. Jde tedy o velmi překvapivý výsledek, který může být, stejně jako výše, závislý na způsobu detekce signálních elektronů.

Do budoucna by bylo zajímavé zaměřit se na jednotlivé typy mikroskopů a zmapovat chování detekčního systému v závislosti na použitém detektoru, primární/dopadové energii a režimech snímání.

## 6 SHRNUTÍ VÝSLEDKŮ

Práce byla zaměřena na zkoumání vhodných podmínek pro zobrazení  $\beta$  fáze v Al-Mg-Si slitinách. Experimenty proběhly v laboratořích Ústavu přístrojové techniky Akademie věd České republiky v Brně a v laboratořích Ústavu materiálových věd a inženýrství na Vysokém učení technickém v Brně, a to za použití několika komerčních mikroskopů, které jsou na dnešním trhu dostupné. Na vzorky, připravené týmem prof. Kenji Matsudy na University of Toyama v Toyamě v Japonsku, bylo použito několik přístupů z hlediska detektorů, použitých k získání obrazu, nastavení přístrojů, hodnot urychlovacího napětí, předpětí na vzorku a dalších mnoha parametrů. Především byly použity zcela různorodé přístupy pro nalezení vhodných podmínek pro klasifikaci  $\beta$  fáze, která je díky své tvarové rozmanitosti, velmi složitá. V pozorovaných slitinách se nachází ve dvou modifikacích. Standardně je to obdelníková nebo čtvercová či hexagonální. Navíc je mnoho precipitátů v důsledku přípravy vzorků k pozorování v SEM zničeno či poškozeno, což celou situaci dále znesnadňuje a umožněno je identifikovat pouze nepoškozené precipitáty, které navíc nejsou překryty maticí a vykazují perfektní hexagonální tvar. Velmi problematická je jejich malá tloušťka, což je činí pro vysoké energie primárního svazku průhledné a tudíž neviditelné.

Při nízké energii elektronového svazku jsme schopni získat jasnou představu o vzorcích z důvodu vyšší povrchové citlivosti a zvýšení kontrastu mezi maticí a precipitáty. Nízké energie jsou pro charakterizaci malých a tenkých struktur nezbytné.

Velmi klíčovým poznatkem získaným v průběhu této práce je, že dosažení konkrétního typu kontrastu je neodlučitelně spjaté s daným typem mikroskopu. V našem případě se jednalo o specifický vývoj kontrastu mezi hexagonální a standardní beta fází. V mikroskopu Tescan bylo dosaženo specifického poklesu kontrastu z hexagonální beta fáze prostřednictvím BSE detektoru na nízkých energiích. Aplikace získaných znalostí byla převedena do mikroskopu Magellan, kde se i za simulování podobných podmínek v režimu CL zmíněný kontrast opakovat nepodařilo. Avšak precipitát černal při použití TLD detektoru (SE snímek). Stejně tomu bylo i v mikroskopu Ultra55, kde se tento kontrast ukázal rovněž v SE, místo BSE obraze. Tento kontrast má svůj původ ve specifické krystalové orientaci beta precipitátu vůči matici. Viditelnost tohoto kontrastu v SE snímcích v mikroskopu Ultra55 a Magellan může být způsobena detekcí SE2, které jsou rovněž citlivé na krystalografii vzorku.

Další otázkou je postup přípravy vzorku pro SEM, kdy je zcela potlačena informace o Al matici v důsledku leptání fenolem. Optimalizace tohoto postupu by přinesla další nové informace a umožnila získat mnohem širší představu o struktuře z hlediska vztahu matrice/precipitát.

Bylo prokázáno, že metoda SLEEM v otázce své aplikovatelnosti do praxe doplňuje a především výrazně rozšiřuje možnosti standardní rastrovací elektronové mikroskopie. Aplikace na Al-Mg-Si slitiny je pouze nepatrnou částí záběru této perspektivní metody, avšak velmi významnou, protože hliníkové slitiny jsou v dnešní době velmi hojně využívaným materiálem pro své vynikající materiálové vlastnosti a do budoucna patrně dojde k dalšímu nárůstu v oblastech automobilového průmyslu, konstrukcí, leteckém průmyslu a dalších.

## 7 ZÁVĚR

V této diplomové práci bylo prokázáno, že pomocí mikroskopie pomalými elektrony lze značně zlepšit identifikaci beta fáze v hliníkových slitinách. Dále byly demonstrovány výhody metody mikroskopie pomalými elektrony, a to především její mimořádná povrchová citlivost a zlepšení krystalografického kontrastu v důsledku detekce elektronů odražených pod velkými úhly od optické osy.

Mikroskopie pomalými elektrony nabízí celou řadu výhod a již dnes má mezi metodami používanými k charakterizaci složitých materiálových struktur své uplatnění. Nastupuje tam, kde standardní rastrovací elektronová mikroskopie selhává a výrazně posunuje schopnost materiálových expertů pochopit vztah mezi mikrostrukturou materiálů a jejich výslednými vlastnostmi.

Je důležité říci, že rostoucí zájem z průmyslu dokazuje potřebu této metody a posouvá ji od základního výzkumu do sféry výzkumu aplikovaného, který je již jen kousek od průmyslové praxe.



## 8 PŘEHLED POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

TEM	transmisní elektronová mikroskopie
FIB	fokusovaný iontový svazek
SEM	skenovací (rastrovací) elektronová mikroskopie
STEM	transmisní skenovací elektronová mikroskopie
SLEEM	skenovací nízkoeenergetická elektronová mikroskopie
SE	sekundární elektrony
BSE	zpětně odražené elektrony
AE	Augerovy elektrony
LVSEM	nízkonapěťová skenovací elektronová mikroskopie
LESEM	metoda zpomalení elektronů pomocí elektrostatického pole
YAG	Yttrium – Aluminium - Garnet, $Y_3Al_5O_{12}$ - anoda katodové čočky
ÚPT AVČR	Ústav přístrojové techniky Akademie věd České republiky
ESB	energiově difrakční mřížka v mikroskopu CarlZeiss ULTRA55
CBS	segmentový polovodičový detektor v mikroskopu FEI Magellan400L
WD	pracovní vzdálenost
TLD	detektor typu In-lens v mikroskopu FEI Magellan400L

## 9 POUŽITÁ LITERATURA

[1] SLAVÍČEK, J. Hliník a jeho slitiny v automobilovém průmyslu. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2011.

[2] ROLEČEK, J. Mechanické vlastnosti a struktura slitiny hliníku po tepelném zpracování. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012.

[3] MICHNA, Š. a kol.: Encyklopedie hliníku, Prešov 2005, 700 s., ISBN 80-89041-88-4.

[4] PTÁČEK, L. a kol.: Nauka o materiálu II, CERM, Brno 2002, 392s. ISBN 80-7204-248-3.

[5] ALFUN a.s.. Hliník a jeho slitiny [online]. [cit. 2013-12-06]. Dostupné z: <http://www.alfun.cz/sortiment/hlinik>

[6] European aluminium association [online]. 2009 [cit. 2012-04-22]. Dostupné z: <http://www.alueurope.eu>

[7] KŘÍŽ, A. Hliník a jeho slitiny [online]. 11.4.2005 [cit. 2012-04-22]. Dostupné z: [http://www.benjamin.ic.cz/hlinik\\_slitiny.pdf](http://www.benjamin.ic.cz/hlinik_slitiny.pdf) - obrazek

[8] RYŠ, Přemysl; KLESNIL, Mirko; USTOHAL, V. *Nauka o materiálu*. Brno: VAAZ, 1965. 725 s.

[9] HRČKOVÁ, M. *Optimalizace tepelného zpracování slitiny hliníku AlSi7Mg0,6*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2011. 61 s.

[10] JANOVEC, J., CEJP, J. a STEJDL, J. Perspektivní materiály. 3. vyd. Praha: Česká technika – nakladatelství ČVUT, 2008, 143 s. ISBN 978-80-01-04167-3

[11] VOJTĚCH, D. Kovové materiály. 1. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze : Praha, 2006. 185 s. ISBN 80-7080-600-1.

[12] ČALKOVSKÝ, A. , PÁVEK, J., DANĚK, V., Konstrukce a pevnost letadel, 1.vydání, 1984, tisk VA AZ, Pořadové číslo tisku U-1165/I.

[13] POLMEAR, I.J. Light Alloys : From Traditional Alloys to Nanocrystals. 4. vyd. UK, 2006. 421 s. ISBN 0 7506 6371 5.

[14] PÍŠEK, F. Nauka o materiálu I: Nauka o kovech. 3. svazek. Neželezné kovy. 2. přepracované vydání. Praha: Academia, 1973. 595 s.

[15] ROUČKA, J. Metalurgie neželezných slitin. 1. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, s.r.o. Brno, 2004. 148 s. ISBN 80-214-2790-6.

[16] ZHANG, D.L., ZHENG, L.H., and STJOHN. Effect of a short solution treatment time on microstructure and mechanical properties of modified Al-7wt.%Si-0.3wt.%Mg alloy. *Journal of Light Metals*. 2002, roč. 2, s. 27-36. ISSN 1471-5317.

[17] SJÖLANDER, E., SEIFEDDINE, S. Artificial ageing of Al-Si-Cu-Mg casting alloys. *Materials Science and Engineering: A*. 2011, roč. 528, s. 7402-7409. ISSN 0921-5093. Dostupné z: [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

[18] KARABAY, S. Influence of AlB<sub>2</sub> compound on elimination of incoherent precipitation in artificial aging of wires drawn from redraw rod extruded from billets cast of alloy AA-6101 by vertical direct chill casting, *Materials & Design*. 2008, roč. 29, s. 1364-1375. ISSN 0261-3069.

[19] BIROL, Y. Response to artificial ageing of dendritic and globular Al-7Si-Mg alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009, roč. 484, s. 164-167. ISSN 0925-8388. Dostupné z: [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

[20] MIKMEKOVÁ, Š. Kvantitativní mapování dopantu v polovodiči pomocí kontrastu injektovaného náboje v rastrovacím mikroskopu s velmi pomalými elektrony. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. 49 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Zina Pavloušková.

[21] LIGAS, A. Studium kovových materiálů pomocí nízkonapěťové elektronové mikroskopie. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012. 26s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Mgr. Šárka Mikmeková.

[22] HULÍNSKÝ, V., JUREK, K. Zkoumání látek elektronovým paprskem. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury.

[23] REIMER, L. *Scanning Electron Microscopy*. Berlin: Springer Verlag, 1998. 527 s. ISBN 3-540-63976-4.

[24] MIKMEKOVÁ, Š. Mikroskopie pomalými elektrony ve studiu složitých krystalických struktur. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2013. 86 s. Vedoucí dizertační práce RNDr. Luděk Frank, Dr.Sc..

[25] OATLEY, C.W. *The Scanning Electron Microscope, part 1. The Instrument*. Cambridge University Press, 1972.

[26] LIGAS, A. a kol.: Charakterizace mikrostruktury ocelí pomocí pomalých a velmi pomalých elektronů. In: *Oceláři 2014: Sborník konference*, 2014, Karlova Studánka. TANGER spol. s r.o., 2014, s. 109-115. ISBN 978-80-87294-49-9.

[27] MÜLLEROVÁ, I., FRANK, L. *Scanning Low-Energy Electron Microscopy*. *Advances in Imaging and Electron Physics* 128. ed. P.W. Hawkes. Elsevier, 2003. s. 309-443.

[28] LENCOVÁ, B., ZLÁMAL, J.: The development of EOD program for the design of electron optical devices. *Microscopy and Microanalysis*, Vol. 13, 2007, p. 2-3.



[29] FRANK, L., et al.: Very low energy scanning electron microscopy. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, Vol. 645, 2011, p. 46-54.

[30] MIKMEKOVÁ, Šárka. Přímé zobrazení vnitřního napětí v krystalu pomocí pomalých elektronů [online]. 2012 [cit. 2014-04-22]. Diplomová práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce Luděk Frank.

[31] MÜLLEROVÁ, I., FRANK, L.: Role of the high-angle BSE in SEM imaging. Proceedings of the Electron Microscopy Congress, Aachen, Germany, 2008.

[32] VISSERS, R., M.A. van HUIS, J. JANSEN, H.W. ZANDBERGEN, C.D. MARIOARA a S.J. ANDERSEN. The crystal structure of the  $\beta'$  phase in Al-Mg-Si alloys. Acta Materialia. 2007, vol. 55, issue 11, s. 3815-3823. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2007.02.032>.

[33] LAUGHLIN, DE., MIAO, WF.: Automotive alloys II. TMS Warrendale PA. 1998; 63-79.

[34] EDWARDS, GA. Et al.: The precipitation sequence in Al-Mg-Si alloys. Acta Materialia, Vol. 46, 1998, p. 3893-3904

[35] MATSUDA, K. et al.: High-resolution elemental maps for three directions of Mg<sub>2</sub>Si phase in Al-Mg-Si alloy. J. Mater. Sci., Vol. 37, 2007, p. 3369–3375

[36] MATSUDA, K. et al.: Hexagonal tabular  $\beta$  phase in Al-Mg-Si-Cu alloy. Scripta Materialia, Vol. 74 2002, p. 467 - 471

[37] Ústav přístrojové techniky Akademie věd ČR. Laboratoře elektronové mikroskopie [online]. Dostupné z: <http://www.isibrno.cz/lem/tescan.html>.

[38] Fabtech. Product briefeng [online]. Dostupné z: <http://www.fabtech.org/>

[39] Stránky společnosti FEI [online]: Dostupné z: <http://www.fei.com>

[40] SAKLIS, A. et al.: High efficiency silicon photodiode detector for sub-keV electron microscopy. IEEE Transactions, Vol. 59, 2012, p. 2707-2714

[41] NETME centre. Aktuality: Novinky ve vybavení laboratoří divize AMM [online]. Dostupné z: <http://new.netme.cz/aktualita/24/Novinky%20ve%20vybaven%C3%AD%20laboratoř%C3%AD%20divize%20AMM>

[42] Hitachi Hi-Tec Science [online]. Dostupné z: [http://www.hitachi-hitec-science.com/en/news/news\\_2006\\_01\\_17.html](http://www.hitachi-hitec-science.com/en/news/news_2006_01_17.html)

[43] NAGOSHI, Masayasu, Tomohiro AOYAMA, Kaoru SATO. Extraction of topographic and material contrasts on surfaces from SEM images obtained by energy filtering detection with low-energy primary electrons. *Ultramicroscopy*. 2013, vol. 124, s. 20-25. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultramic.2012.08.011>.